Handbuch
der
chemischen Technologie.

In Verbindung
mit mehren Gelehrten und Technikern bearbeitet, und herausgegeben von

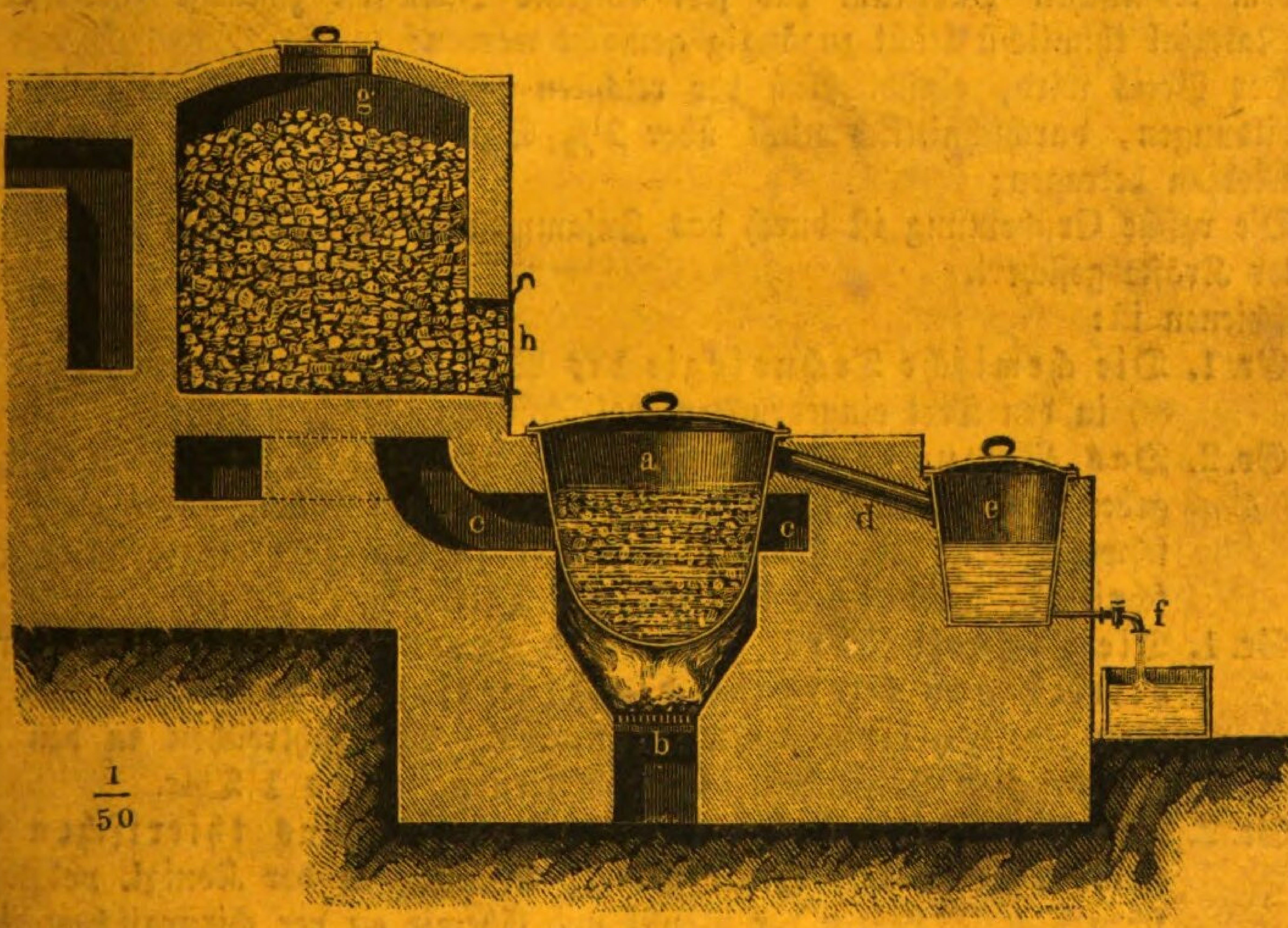
Dr. P. Bolley,
Professor der technischen Chemie am Schweizerischen Polytechnikum in Zürich.

Acht Bände, die meisten in mehre Gruppen zerfallend.

Zweiten Bandes erste Gruppe:

Die Technologie der chemischen Producte,
welche durch
Großbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden.

Von Dr. Philipp Schwarzenberg.



Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.

Erste Lieferung.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1865.

Ankündigung.

Dieses Werk hat seit Jahren die Thätigkeit des Herrn Herausgebers, der Herren Mitarbeiter und des Verlegers lebhaft in Anspruch genommen. Es darf dem technischen Publikum nach Plan, Ausführung der Bearbeitung, Ausstattung und Preis empfohlen werden.

Es ist bei dem raschen Vorschreiten der chemischen Technologie ein entschiedenes Bedürfniß geworden, das zerstreute reichhaltige Material, welches die technische Literatur in den letzteren Jahren lieferte, zu sammeln, zu sichten und das Brauchbare übersichtlich zu ordnen. Nur der geringere Theil der Thatsachen, durch welche sich der Umschwung in den Gewerben kund giebt, findet sich ohne Entstellung in technischen Zeitschriften, und was verschwiegen, was zu viel gesagt ist, läßt sich nur durch eigene Beobachtung oder persönliche Beziehung zu kundigen Praktikern herausfinden.

Es stellt sich das vorliegende Werk folgende Aufgaben durch die angegebenen Mittel:

1. Klare und vollständige Darlegung des heutigen Zustandes sämmtlicher auf Chemie gegründeten Gewerbe;
2. Nur durch Theilung des umfangreichen Stoffes unter verschiedene Bearbeiter kann mit Zuversicht der Aufgabe genügt werden, sich der Praxis so nahe als möglich anzuschließen. Sämmtliche Mitarbeiter stehen der Materie der von ihnen übernommenen Abtheilungen des Werkes entweder durch Praxis oder specielle Beobachtung nahe;
3. Das Werk wird in acht Bänden, von denen die Mehrzahl in einzelne Gruppen zerfällt, erscheinen;
4. Diese Gruppen sollen, mindestens die größeren, für sich verkäuflich sein und so dem technischen Publikum das jede einzelne Industrie zunächst interessirende Material thunlichst leicht zugängig gemacht werden;
5. Der Preis wird, einschließlich der reichsten Illustration durch zahlreiche Abbildungen, durchschnittlich nicht über $2^1/_2$ Sgr. pro Bogen in groß Octav-Median betragen;
6. Die rasche Erscheinung ist durch das Zusammenwirken vieler und ausgezeichneter Kräfte gesichert.

Erschienen ist:

Bd. I. Gr. 1. Die chemische Technologie des Wassers. Vom Herausgeber. Mit 80 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Preis 24 Sgr.

Bd. I. Gr. 2. Das Beleuchtungswesen. In zwei Abtheilungen. Vom Herausgeber und Dr. G. Wiedemann, Professor am Polytechnicum zu Braunschweig. Mit Kupfertafeln und 231 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Preis jeder Abtheilung 1 Thlr.

Bd. II. Gr. 1. Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Großbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden. Von Dr. Philipp Schwarzenberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Lieferung. Preis 1 Thlr.

Bd. II. Gr. 2. Die Fabrikation chemischer Producte aus thierischen Abfällen. Von Dr. Hugo Fleck, Assistent an der Königl. polytechnischen Schule, Lehrer der Physik und Chemie an der chirurgisch-medicinischen Academie zu Dresden. Mit 46 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Preis 1 Thlr.

Bd. III. Gr. 1. Die Glasfabrikation. Von W. Stein, Professor der Chemie an der polytechnischen Schule zu Dresden. Mit 233 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Preis 1 Thlr. 10 Sgr.

Bd. VII. Lfrg. 1. Die Metallurgie. Von Dr. C. Stölzel, Lehrer der Chemie und Technologie an der Königl. Kreis-Gewerbeschule zu Nürnberg. Mit 158 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr. 20 Sgr.

Braunschweig, im December 1864.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Braunschweig. **PROSPECTUS.** December 1864.

Handbuch der chemischen Technologie.

In Verbindung mit mehren Gelehrten und Technikern bearbeitet, und herausgegeben von

Dr. P. Bolley,

Professor der technischen Chemie am Schweizerischen Polytechnikum in Zürich.

Acht Bände,

die meisten in mehre Gruppen zerfallend.

gr. 8. Fein Velinpap. geh.

Mit Kupfertafeln und in den Text eingedruckten Holzstichen.

Erschienen sind:

Ersten Bandes erste Gruppe: **Die chemische Technologie des Wassers.** Vom Herausgeber. Mit 80 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 24 Sgr.

Ersten Bandes zweite Gruppe: **Das Beleuchtungswesen.** In zwei Abtheilungen. Vom Herausgeber und Dr. G. Wiedemann, Professor am Polytechnicum zu Braunschweig. Mit Kupfertafeln und 231 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis jeder Abtheilung 1 Thlr.

Zweiten Bandes erste Gruppe: **Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Grossbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden.** Von Dr. Philipp Schwarzenberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Lieferung. Preis 1 Thlr.

Zweiten Bandes zweite Gruppe: **Die Fabrikation chemischer Producte aus thierischen Abfällen.** Von Dr. Hugo Fleck, Assistent an der Königl. polytechnischen Schule, Lehrer der Physik und Chemie an der chirurgisch-medicinischen Academie zu Dresden. Mit 46 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr.

Dritten Bandes erste Gruppe: **Die Glasfabrikation.** Von W. Stein, Professor der Chemie an der polytechnischen Schule zu Dresden. Mit 233 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr. 10 Sgr.

Siebenter Band: **Die Metallurgie.** Von Dr. C. Stölzel, Lehrer der Chemie und Technologie an der Königl. Kreis-Gewerbeschule zu Nürnberg. Erster Band: Gewinnung der Metalle; erste Lieferung: Allgemeiner Theil. Mit 158 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr. 20 Sgr.

Jede Gruppe erscheint selbständig und ist für sich verkäuflich. Ein Erscheinen der Gruppen in bestimmter Reihenfolge ist nicht beabsichtigt.

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

Zur Rechtfertigung der Bearbeitung eines größeren Handbuchs der chemischen Technologie würde schon die Absicht ausreichen, das zerstreute, reichhaltige Material, welches die technische Journalliteratur in den letzten Jahren lieferte, zu sammeln,

zu sichten und das Brauchbare übersichtlich zu ordnen. Ist es doch die nächstliegende Aufgabe des Lehr- und Handbuchs, in dem widerspruchsvollen Gewirr, des auf tausend Wegen zusammenlaufenden Stoffes, Ruhepunkte zu schaffen, von welchen aus der Beobachter alles rückwärtsliegende leichter überschauen kann. Chemikern und Technikern ist es bekannt, wie unangefochten und bedeutend die Verdienste sind, welche sich in diesem Sinne Schubarth und Dumas durch ihre sehr vollständigen Handbücher der technischen Chemie erworben haben.

Aber vielleicht nur der geringere Theil der Thatsachen, durch welche sich der Umschwung in den Gewerben beurkundet, findet sich ohne Entstellung in den technischen Zeitschriften, und was verschwiegen und was zu viel gesagt ist, läßt sich nur durch eigene Beobachtung oder persönliche Beziehungen zu kundigen Praktikern herausfinden. Der Vorzug einläßlicher von eigenem Anschauen zeugender Darstellung kommt einer Reihe von mehr monographischen Bearbeitungen zu. Auch ein fast die ganze technische Chemie umfassendes Buch — Payen's Gewerbs-Chemie — trägt das Gepräge inniger, auf lebendigen Verkehr mit dem Industriellen gegründeter Vertrautheit des Verfassers mit seinem Gegenstande. Jenes Werk, von diesem Gesichtspunkte aus uns vorzüglich erscheinend, ist aber weder vollständig (es fehlen z. B. die Technologie der Thonwaaren, die Metallurgie, die Färberei, Zeugdruck, Bleicherei ꝛc. gänzlich darin), noch behandelt es die einzelnen Zweige der chemischen Industrie ganz ebenmäßig; es hat vorzugsweise französische Zustände im Auge, und ist im Ganzen auf einen viel engeren Raum zusammengedrängt, als der, welchen wir auf die vorliegende Bearbeitung zu verwenden gedenken. Ein in Anlage und Zweck von dem vorigen abweichendes Buch, das unter den größeren chemisch-technischen Werken — und nur von solchen kann hier die Rede sein — einen sehr hohen Rang einnimmt, ist das »Lehrbuch der chemischen Technologie von F. Knapp.« Dasselbe ist zunächst zum Unterricht und Selbststudium bestimmt und verfolgt dies Ziel durch die glücklichsten Mittel einer einheitlichen Darstellung.

In dem Werke, das hier geboten wird, handelt es sich vor Allem um klare und vollständige Darlegung des heutigen Zustandes sämmtlicher auf Chemie gegründeter Gewerbe. Nur durch Theilung des mannigfaltigen und umfangreichen Stoffes unter verschiedene Bearbeiter kann die Zuversicht, dieser Aufgabe zu genügen, aufrecht erhalten werden. Kein Chemiker von Fach hat Gelegenheit oder Neigung genug, oder wenn auch beides, die nöthige Zeit, seine Aufmerksamkeit allen Parthien der chemischen Technik gleichmäßig zuzuwenden; dagegen fehlt es dem Einzelnen nicht an Berührungen mit diesen oder jenen Gewerben und an wissenschaftlicher und praktischer Betheiligung darin.

In der Natur des Stoffes liegen Gründe genug, einem derartigen Werke eine technologische und nicht eine chemische Anordnung zu geben; zu denselben gesellte sich der andere, daß es nur bei ersterer möglich wurde, einzelne Gruppen, wie sie im Gewerbsleben sich gestalten, an verschiedene Mitarbeiter zu vergeben, welchen ein näherer Einblick in dieselben ermöglicht ist.

Die Haupttendenz des Werkes: sich, wo immer es ohne Plattheiten angeht, der Praxis so nahe als möglich anzuschließen, erleidet gewiß keine Beeinträchtigung dadurch, daß man sich nicht damit begnügt, das Thatsächliche in einer festgestellten Ordnung nebeneinander zu stellen, sondern überall, wo es am Platze ist, die Mittel der Belehrung einflicht. Historische Rückblicke, Erläuterungen der Operationen des Praktikers und Zurückführung derselben auf theoretische Grundbegriffe, Kritik gegebener gewerblicher Zustände, kurz Alles, was das Buch zu einem lesbaren macht und es über das zum Nachschlagen allein brauchbare Compendium erhebt, rechnen wir

zu den Hülfsmitteln, auf welche wir glauben nicht verzichten zu dürfen. Wenn wir trotz dieser Behandlung unserer Aufgabe das Buch dennoch nicht Lehrbuch nennen, so wird es ein solches hoffentlich doch sein gegenüber der ungemein großen Zahl angehender Techniker, wie gegenüber vielen schon in der Praxis stehenden Chemikern und Industriellen, welchen das Berufsleben nicht mehr gestattet, dem Entwickelungsgange der Wissenschaft mit aufmerksamem Blick in allen Theilen zu folgen.

Das ganze Werk wird in acht Bände, die meisten davon wieder in einzelne Gruppen, von denen wenigstens die größeren für sich allein verkäuflich sein sollen, zerfallen.

Es wird enthalten der Band I.:

Gruppe 1. (Bd. I.) **Die chemische Technologie des Wassers.** Es knüpfen sich an diesen wichtigsten und reichlichst verbreiteten Körper eine lange Reihe von chemisch-technischen Fragen — wie die chemische Zusammensetzung unserer Fluß- und Quellwasser und der Einfluß der Bestandtheile auf verschiedene gewerbliche Verwendungen, die Reinigungsmittel, die Wasserleitungen u. s. w. — Alle diese Dinge sind in der ersten Gruppe abgehandelt. Das Wasser ist unter einem viel allgemeineren Gesichtspunkte aufzufassen als dem eines Nahrungsmittels, deshalb wurde demselben ein besonderer Abschnitt gewidmet. Einige Lehren aus der Physik, die in die chemischen Anwendungen des festen, tropfbaren und dampfförmigen Wassers einschlagen, wurden von dem Herausgeber in dieser ersten Gruppe, als derjenigen, welche den allgemeinsten Inhalt hat, auf den man sich in späteren Abhandlungen beziehen kann, erörtert.

Gruppe 2. (Bd. I.) **Beleuchtungswesen** — die Natur der Flamme, Leuchtmaterialien, Oele und Fette des Pflanzen- und Thierreichs, ihre Gewinnung und die Darstellung vervollkommneter Beleuchtungsmittel aus ihnen; Harze, mineralische Beleuchtungsmittel zur Gas- und Lampenbeleuchtung; die Darstellung von Kerzen, die Beleuchtungsapparate, die elektrische Beleuchtung, die Gasbeleuchtung, die Werthung der verschiedenen Beleuchtungsmittel und Beleuchtungsmethoden. Das Capitel elektrische Beleuchtung ist von Herrn Professor Wiedemann in Braunschweig, das Uebrige von dem Herausgeber bearbeitet. Diese Gruppe ist in zwei Abtheilungen erschienen, von denen die zweite die Gasbeleuchtung in ihren verschiedensten Richtungen enthält.

Gruppe 3. (Bd. I.) **Heizung.** Heizungsmaterialien des Pflanzen- und Mineralreichs, Kohlen und Kokes, andere künstliche Heizungsmittel; Methoden zur vergleichenden Untersuchung ihres Werthes, Ergebnisse der wichtigsten Untersuchungsreihen über Heizeffecte; die Heizeinrichtungen; vom Herausgeber.

Der Band II. wird enthalten:

Gruppe 1 und 2. (Bd. II.) **Die Fabrikation der chemischen Producte,** soweit diese nicht in anderen Abschnitten abgehandelt werden, also im Ganzen das, was in den »chemischen Fabriken« im engeren Sinne dargestellt wird. Für diese Gruppen sind zwei Bearbeiter gewonnen; die chemischen Producte des Mineralreichs sind von Herrn Dr. Schwarzenberg, die chemischen Producte des Thierreichs von Herrn Dr. Hugo Fleck in Dresden bearbeitet. Die im Großen dargestellten chemischen Producte aus der Pflanzenwelt werden größtentheils in anderen geeigneten Abtheilungen untergebracht. Die letztere Gruppe ist mit diesem Prospectus ausgegeben.

In Band III. wird abgehandelt werden:

Gruppe 1. (Bd. III.) **Die Fabrikation des Glases** von Dr. Stein, Professor der Chemie an der polytechnischen Schule zu Dresden; sie ist bereits ausgegeben.

Gruppe 2. (Bd. III.) **Die Fabrikation der Thonwaaren,** Porzellan, Steingut, Töpferei u. s. w. Die Bearbeitung dieser interessanten Gruppe hat Herr Dr. Pröffel, der Dirigent einer großartigen Thonwaarenfabrik in Septfontaines, übernommen.

Der Band IV. enthält:

Nahrungsmittel, Bierbrauerei, Branntweinbrennerei, Essigfabrikation, Zuckerfabrikation, Stärkefabrikation und Obstmostbereitung von Herrn Medicinalrath Pro-

fessor Dr. Otto in Braunschweig; ferner die Darlegung sämmtlicher übrigen Nahrungsgewerbe, die Behandlung des Weines, die Conservirung der Speisen und die Technik einiger streng genommen nicht zu den Nahrungsmitteln gehörenden Genußmittel (z. B. Taback) werden der Hauptgegenstand dieser Gruppe sein. Weil sie gewerblich mit der Darstellung von Nahrungsmitteln verbunden sind, werden auch einige andere Industrien hier abzuhandeln sein, z. B. die Fabrikation von Röstgummi, Dextrin u. s. w.

Der Band V.

ist der **chemischen Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern** gewidmet. Das Wesentlichste aus den Gewinnungsarten derselben und die damit vorzunehmenden Arbeiten, bis sie Handelswaare sind, wird in dieser Gruppe dargestellt, ferner die Bleicherei, die Natur der färbenden Substanzen, die Färberei, der Zeugdruck, das Appretiren ꝛc. Vom Herausgeber.

Der Band VI. umfaßt:

Gruppe 1. (Bd. VI.) **Die chemische Technologie der Baumaterialien** und Wohnungseinrichtungen. Ziegelbrennerei, Kalk, Cement, Gyps, Stucco, künstliche Steine, Holzconservirung, Bedachungsmittel, Firnisse und Anstrichfarben, Kitte u. s. w.; vom Herausgeber.

Gruppe 2. (Bd. VI.) Die Darstellung von **Seifen** und Toilettegegenständen, soweit diese aus chemischen Gewerben hervorgehen.

Gruppe 3. (Bd. VI.) **Das Schiesspulver** (mit Salpetersiederei), **die Zündhütchenfabrikation**, Feuerwerkerei (mit Ausschluß der Lustfeuerwerkerei), **Zündwaaren**; vom Herausgeber.

Gruppe 4. (Bd. VI.) **Lederbereitung, Kautschukwaaren und Guttapercha.**

Gruppe 5. (Bd. VI.) **Die chemische Technik der graphischen Künste**, d. h. Schreib- und Zeichnungsmaterialien, die chemischen Hülfsmittel der Typographie, Lithographie, Galvanoplastik, Photographie, die Malerfarben, die verschiedenen Bindemittel, deren sich die Malerei bedient, Fresco, Enkaustik, Stereochromie u. s. w.

Die Bände VII. und VIII. werden enthalten:

Die Metallurgie und zwar in Bd. VII. **die Gewinnung der Metalle**, in Bd. VIII. **die Verarbeitung der Metalle durch chemische Hülfsmittel.** Die Bearbeitung dieser Bände hat Herr Professor Dr. Stölzel zu Nürnberg übernommen.

Die Waarenkunde, sowohl der Rohstoffe als Producte, wird überall gebührend berücksichtigt werden, die vorkommenden Verfälschungen und Verunreinigungen sowie die Mittel zu deren Erkennung dürfen nicht unberührt bleiben. Bei Industrien und Gewerbsarten, in welchen es angeht, ohne sich in allzu viele Details zu verlieren, werden die ökonomischen und administrativen Hauptmomente des Betriebs angegeben werden. Jedem Abschnitt ist eine Liste von literarischen Nachweisen über die wichtigsten Werke und Abhandlungen, woraus geschöpft worden, beigegeben.

Die Vereinigung Mehrerer zu dem Unternehmen hat es möglich gemacht, daß gleichzeitig mehrere Gruppen fertig wurden und ausgegeben werden können. Diese Vereinigung der Kräfte giebt ferner Gewähr für das regelmäßige Erscheinen der noch nicht fertigen Parthien, da sowohl die Herren Verfasser wie die Verlagshandlung unablässig daran arbeiten.

Specielle Inhalts-Uebersicht

zum

siebenten und achten Bande.

Die Metallurgie.

Von

Dr. C. Stölzel,

Lehrer der Chemie und Technologie an der Königl. Kreis-Gewerbeschule zu Nürnberg.

Nach dem Plane, welcher Bolley's Handbuch der chemischen Technologie, wovon die vorliegende Arbeit einen Bestandtheil bildet, zu Grunde liegt, werden die beiden letzten Bände des Werkes die Metallgewinnung und die Metallverarbeitung durch vorwiegend chemische Hülfsmittel enthalten. — Es ist hierdurch unmittelbar die Umgrenzung angedeutet, die man sich für Bearbeitung des weiten Gebietes der Metallurgie gesteckt hat, und daß es nicht die Absicht sein kann, auf so beschränktem Raume den umfangreichen Gegenstand in ähnlicher Weise wie in größeren dafür bestimmten Specialwerken, von denen gerade unsere deutsche Literatur Vorzügliches aufzuweisen hat, erschöpfen zu wollen. Gestützt auf praktische Erfahrungen und Anschauungen soll die Technologie der Metalle möglichst gedrängt zusammengefaßt und ein deutliches Bild derselben gegeben werden, welches sich einerseits nicht in zu weit gehende Details verliert und andererseits doch keine wesentlichen Charakterzüge vermissen läßt.

Zur besseren Orientirung lassen wir hier die Anordnung der beiden Bände, welche den metallurgischen Theil des Handbuches der chemischen Technologie bilden, folgen.

Band VII.

Gewinnung der Metalle.

Die mechanisch-metallurgischen Processe: Aufbereitung der Erze, Zerkleinerungs-, Mengungsarbeiten u. s. w.

Die chemisch-metallurgischen Processe: Rösten, Schmelzen u. s. w.

Die bei chemisch-metallurgischen Processen angewandten Apparate: Oefen, Gebläse.

3. Abschnitt. Specieller Theil der Metallgewinnung.

Gewinnung von Eisen, Kupfer, Zink u. s. w.

Band VIII.

Verarbeitung der Metalle.

4. Abschnitt. Die Legirungen.

Darstellung und Verwendung derselben. — Silber- und Goldlegirungen, Messing, Bronze, Argentan u. s. w.

5. Abschnitt. Die Gießerei.

Förmerei und Formmaterialien im Allgemeinen. Eisen-, Messing-, Zinkguß u. s. w. im Besonderen.

6. Abschnitt. Darstellung von Blechen, Folien und verwandten Gegenständen.

7. Abschnitt. Darstellung von Drähten, Röhren und verwandten Gegenständen.

8. Abschnitt. Galvanoplastik und galvanische Ueberzüge.

9. Abschnitt. Schweißen, Löthen und Kitten.

Schweißpulver, Löthmittel, Löthapparate u. s. w.

10. Abschnitt. Verschönerung und Verzierung der Metallarbeiten.

Beizen. Schleifen und Poliren. Ueberzüge auf mechanischem oder chemischem Wege, Verzinnen, Verzinken u. s. w., Brüniren, Schwärzen, Emailliren u. s. w., Schutzmittel gegen Rost, Putzmittel.

Der Preis der hiermit erscheinenden ersten Lieferung des siebenten Bandes beträgt 1 Thlr. 20 Sgr.; die zweite Abtheilung befindet sich unter der Presse.

Braunschweig, im December 1864.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

Handbuch

der

chemischen Technologie.

In Verbindung

mit

mehren Gelehrten und Technikern

bearbeitet,

und herausgegeben

von

Dr. P. Bolley,

Professor der technischen Chemie am Schweizerischen Polytechnikum in Zürich.

Acht Bände,

die meisten in mehre Gruppen zerfallend.

Zweiten Bandes erste Gruppe:

Die Technologie der chemischen Producte,

welche durch

Großbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1865.

Die Technologie

der

chemischen Producte,

welche

durch Großbetrieb

aus

unorganischen Materialien

gewonnen werden.

Von

Dr. Philipp Schwarzenberg.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1865.

Vorwort.

Die Entstehung der vorliegenden Schrift wurde dadurch veranlaßt, daß mich der Herr Professor Dr. Bolley, als Herausgeber des Handbuchs der chemischen Technologie, mit der Aufforderung beehrte, den Theil jenes Handbuchs zu verfassen, in welchem die Fabrikation chemischer Producte aus unorganischen Materialien abgehandelt wird, und der auch für sich allein als selbstständiges Werk erscheinen soll. Demgemäß übergebe ich hiermit einen Theil meiner Arbeit, deren Vollendung ich möglichst beschleunigen werde, der Oeffentlichkeit.

Es war mein Bestreben durch logische Eintheilung und Ordnung des Stoffes, sowie durch genaue Darstellung der theoretischen und rationellen Grundlagen der Fabrikationsprocesse dem Werk eine wissenschaftliche Gestalt zu geben, so weit es die Natur des Gegenstandes zuläßt. Daneben habe ich mich bemüht, die Beschreibung der nicht allgemein bekannten Apparate und Operationen dergestalt abzufassen, daß sie für den ausgebildeten Techniker genügt, um darnach zu arbeiten. Ich hoffe, daß mir dies bei mehreren Fabrikationszweigen, welche ich selbst längere Zeit hindurch betreiben ließ, nicht mißlungen ist, während ich mir bewußt bin, daß bei anderen Artikeln, deren Gegenstand ich nicht in der Praxis genau studiren konnte, die Ausführung hinter meinen Wünschen zurückgeblieben ist. Für letzteres glaube ich auf nachsichtige Beurtheilung rechnen zu dürfen, weil es bekannt ist, daß in vielen Fabriken, zum größten Nachtheil der allgemeinen industriellen Entwickelung, noch heutzutage das Betriebsverfahren geheim gehalten und dessen Studium im Detail nicht gestattet wird.

Ein großer Theil der beigefügten Figuren ist nach Originalzeichnungen ausgeführt worden, welche ich, den wirklichen Größenverhältnissen entsprechend, in verjüngtem Maßstab entworfen habe.

Da sich in vortrefflichen Werken, wie im „Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode von Mohr" und im „Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen von Bolley", die Prüfungsmethoden erschöpfend abgehandelt finden, so warf sich die Frage auf, ob ich dieselben aufnehmen solle oder nicht. Nach näherer Ueberlegung habe ich mich entschlossen, nur diejenigen einfachen Verfahrungsweisen zur Prüfung der Materialien und Producte genau zu beschreiben, welche zu den täglichen Geschäften der Fabriken gehören und die keine wissenschaftliche chemische Bildung zu ihrer Ausführung erfordern. Dagegen habe ich die weiteren Untersuchungen, welche von Chemikern vorzunehmen sind, nur kurz erwähnt, um nicht, durch Uebergreifen in das Gebiet der analytischen Chemie, den Umfang des Werkes nutzlos zu vergrößern.

Florenz, im November 1864.

Ph. Schwarzenberg.

Inhaltsverzeichniß.

Zweite Abtheilung.

Die chemischen Producte, welche in nicht natürlich vorkommenden unorganischen Materialien fertig gebildet enthalten sind.

Zweite Classe.

Die chemischen Producte, welche aus anorganischen Materialien durch Verbindung oder Zersetzung dargestellt werden.

Erste Gruppe.

Die chemischen Producte, deren Hauptbestandtheil zu den Metalloiden gehört.

Einleitung.

Die chemischen Producte, welche durch Großbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden, lassen sich in zwei Hauptclassen eintheilen. Die erste Classe umfaßt die Körper, welche fertig gebildet in den zu ihrer Gewinnung dienenden Materialien enthalten sind; in die zweite Classe gehören diejenigen Producte, welche durch chemische Verbindung oder Zersetzung dargestellt werden.

Die Verschiedenheit, auf welche diese Eintheilnng gegründet ist, bedingt einen verschiedenen Charakter der technischen Processe, die zur Gewinnung jener beiden Classen von Körpern dienen.

Die Darstellung der Producte der ersten Classe, welche nur von den fremden Körpern, mit denen sie vermengt sind, getrennt zu werden brauchen, erfordert außer den mechanischen, in allen Gewerbszweigen vorkommenden, nur solche Processe, die durch Umwandlung des Aggregatzustandes wirken, — wie Schmelzung, Destillation oder Sublimation, Auflösung, Verdampfung, Krystallisation und Trocknung. Diese Processe könnte man physikalische nennen, um sie von den eigentlichen chemischen Verbindungs- und Zersetzungs-Processen zu unterscheiden. Die übliche Bezeichnung als chemische Producte würde dann freilich für die der ersten Classe angehörenden Körper streng genommen nicht richtig sein.

Zur Darstellung der Producte der zweiten Classe kommen, außer mechanischen und physikalischen, auch noch chemische Processe in Anwendung, wodurch die Gewinnungsmethoden complicirter, und deren Schwierigkeiten größer werden.

Die erste Classe theilen wir auf Grund des Ursprungs der Materialien wieder in zwei Abtheilungen. Eine dieser Abtheilungen wird die Producte, welche sich in natürlich vorkommenden unorganischen Materialien fertig gebildet vorfinden, und die andere wird die Producte, welche in nicht natürlich vorkommenden unorganischen Materialien fertig gebildet enthalten sind, umfassen.

Durch diese Eintheilung glauben wir diejenige Gruppirung zu erzielen, welche der Natur der Materialien und Producte, der Natur der in Anwendung kommenden technischen Processe und auch der Verbindung der einzelnen Fabrikationszweige,

wie sie sich in den industriellen Etablissements gestaltet hat, am besten, wenn auch nicht absolut vollkommen entspricht.

Wir müssen noch bemerken, daß einzelne Körper, welche in der vorliegenden Gruppe vielleicht eine passende Stelle finden könnten, nicht aufgenommen worden sind, weil es angemessener schien, dieselben an einem anderen Orte des Handbuchs der chemischen Technologie, dem unser Werk als ein Theil beigegeben werden soll, abzuhandeln.

Erste Classe.

Die chemischen Producte, welche in unorganischen Materialien fertig gebildet enthalten sind.

Erste Abtheilung.

Die chemischen Producte, welche in natürlich vorkommenden unorganischen Materialien fertig gebildet enthalten sind.

In diese Abtheilung gehören nach unserem Plane folgende Körper:

I. Der Schwefel.
II. Die Borsäure.
III. Der Borax.
IV. Das Kochsalz.
V. Der Natronsalpeter.
VI. Die natürliche Soda.

Alle diese Körper, welche als Mineralien vorkommen, haben einen gemeinsamen geologischen Charakter, der darin besteht, daß sie nicht ursprünglich in den Gesteinsgruppen, denen sie angehören, enthalten waren, sondern daß sie erst nach — oder zum Theil vielleicht während deren Ablagerung von außen in dieselben gelangt sind. Hieraus ergiebt sich von selbst, daß sie nicht an eine bestimmte geologische Formation gebunden sein können. Noch heut zu Tage dringen die meisten dieser Körper fortwährend in bedeutenden Mengen aus dem Innern der Erde hervor. Die neueren Geologen haben dieselben nebst einigen anderen Gesteinen, welche nicht in unsere Betrachtungen gehören, wie z. B. Gyps und Anhydrit, in der Bezeichnung „salinische Bildungen“ zusammengefaßt.

I. Der Schwefel.

1. Chemische Constitution.

Der Schwefel wird bis jetzt als ein einfacher Körper betrachtet. Man bezeichnet 1 Aeq. Schwefel mit $S = 16$.

2. Eigenschaften.

Der Schwefel ist fest, sehr spröde und zerbrechlich. Er knistert, wenn man ihn mit der warmen Hand umfaßt, indem er Risse bekommt. Seine Härte ist 1,5 bis 2,5 nach der Scala von Mohs. Sein specifisches Gewicht ist 2,072. Er ist durchscheinend, harzglänzend und von hellgelber, sogenannter schwefelgelber Farbe, welche mit zunehmender Temperatur dunkler wird. Bei — 50° C. ist er

nach Schönbein fast farblos. Der Schwefel hat einen sehr schwachen Geschmack und Geruch. Er leitet die Elektricität nicht, sondern wird beim Reiben mit anderen Körpern elektrisch. In Folge davon hängt er sich beim Zerreiben an Pistill und Schale an, und läßt sich nur schwer in feines Pulver verwandeln.

Der Schwefel schmilzt bei 111,5° C. und bildet eine dünne hellgelbe Flüssigkeit, welche bei stärkerem Erhitzen dunkler und zäher, bei 250° bis 260° C. fast schwarz und so dickflüssig wird, daß sie aus dem umgekehrten Gefäß nicht ausfließt. In noch höherer Temperatur wird der Schwefel wieder flüssiger, behält aber seine dunkelbraune Farbe. Bei 420° C. siedet er und verwandelt sich in braunrothen Dampf. Seine Verflüchtigung beginnt aber schon in weit weniger hohen Temperaturen, und man kann sie beim Schmelzen beobachten, bevor er gänzlich flüssig geworden ist.

Der Schwefel kann in verschiedenen allotropischen Zuständen existiren, welche man durch griechische Buchstaben bezeichnet, um sie von einander zu unterscheiden. Er ist dimorph und amorph.

Der in der Natur vorkommende Schwefel findet sich häufig in durchscheinenden, dem rhombischen System angehörigen Krystallen — meist spitzen Rhombenoctaëdern — von 2,072 specifischem Gewicht. Diese Modification wird mit $_{\alpha}S$ (gesprochen: Alpha-Schwefel) bezeichnet. Wenn Schwefeldampf mit kalten festen Körpern in Berührung kommt, so setzen sich Krystalle von der Form des natürlich vorkommenden Schwefels daran ab. Dies berechtigt zu der Vermuthung, daß die natürlichen Schwefelkrystalle sich durch Verdichtung von Schwefeldämpfen gebildet haben.

Wenn geschmolzener Schwefel langsam abgekühlt wird, so nimmt er beim Erstarren krystallinisches, strahliges Gefüge an und bildet Krystalle, wo hohle Räume deren Isolirung zulassen. Man kann diese Krystallbildung sehr leicht bewirken, indem man Schwefel in einem irdenen Tiegel schmilzt, die beim Erkalten an der Oberfläche sich bildende Kruste durchbohrt, und dann den im Innern noch flüssigen Schwefel ausgießt. Man findet dann die Höhlung des Tiegels mit schönen Krystallen ausgekleidet. Dieselben sind von braungelber Farbe, durchsichtig, und bilden schiefe rhombische Säulen von 1,962 bis 1,982 specifischem Gewicht, welche dem monoklinoëdrischen Systeme angehören. Diese Modification bezeichnet man mit $_{\beta}S$ (Beta-Schwefel). Die Krystalle von $_{\beta}S$ gehen bei gewöhnlicher Temperatur, durch Umlagerung ihrer kleinsten Theile in einiger Zeit in $_{\alpha}S$ über, wobei sie hellgelb, undurchsichtig und specifisch schwerer werden. Sie behalten dabei ihre äußere Form bei, bilden also Afterkrystalle, die sich durch ihre Undurchsichtigkeit von den ursprünglichen $_{\alpha}S$ Krystallen unterscheiden. Dieser Uebergang von $_{\beta}S$ in $_{\alpha}S$ findet in kürzerer Zeit Statt, wenn die Krystalle geritzt oder erschüttert werden.

Wenn der bis zu seinem Siedepunkt erhitzte Schwefel rasch abgekühlt wird, was zum Beispiel durch Eingießen in kaltes Wasser geschehen kann, so bleibt er längere Zeit hindurch braunroth und weich. Dieser amorphe Schwefel hat nach verschiedenen Beobachtungen ein specifisches Gewicht von 1,957 bis 1,961. Man bezeichnet ihn mit $_{\gamma}S$ (Gamma-Schwefel). Er geht ebenso wie $_{\beta}S$ nach einiger Zeit in $_{\alpha}S$ über.

In Temperaturen, welche dem Siedepunkt nahe liegen, scheiden sich aus geschmolzenem Schwefel schwarze Körner aus, die in der braunrothen Flüssigkeit grün erscheinen und sich wahrscheinlich in einem vierten allotropischen Zu-

stande befinden. Man bezeichnet diesen Schwefel mit γS. Wenn Schwefeldampf durch Vermischung mit Gasen abgekühlt wird, so bildet der fest werdende Schwefel ein feines Pulver, welches nach Fritzsche unter dem Mikroskop als undurchsichtige glatte Kügelchen von nicht krystallinischem Bruche erscheint. Man nennt dasselbe Schwefelblumen.

Wird Schwefel an der Luft bis zu 260° C. erhitzt, so entzündet er sich und verbrennt mit blaßblauer Flamme zu schwefliger Säure. Die Menge von freier Wärme, welche er dabei liefert, verhält sich zu derjenigen, welche ein gleich großes Gewicht Kohlenstoff (Holzkohle) ausgiebt, wie 2221 : 2473 wenn dasselbe zu Kohlenoxyd, und wie 2221 : 8080 wenn es zu Kohlensäure verbrennt.

Der Schwefel ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und in ätherischen Oelen, aber leicht und in bedeutender Menge löslich in Schwefelkohlenstoff und in Chlorschwefel. Man kann ihn aus seinen Auflösungen leicht als αS, krystallisirt in durchscheinenden rhombischen Octaëdern, erhalten.

3. Vorkommen.

Der Schwefel kommt in großen Mengen, sowohl gediegen als auch mit anderen Körpern verbunden in der Natur vor.

Ablagerungen von gediegenem Schwefel bilden sich noch fortwährend durch Verdichtung von Schwefeldampf und durch Zersetzung von Schwefelverbindungen, welche in noch thätigen oder auch in fast erloschenen vulkanischen Herden aus dem Innern der Erde hervordringen. Solche Lager werden an verschiedenen Orten ausgebeutet. Im Krater der Insel Vulcano, der leicht zugänglich ist und in welchem Schwefel gewonnen wird, kann man genau beobachten, wie sich derselbe ansammelt. Er dringt dort fortwährend als Dampf aus dem Innern der Erde hervor und verdichtet sich in dem lockeren, porösen Gesteine, welches er durchstreicht, da wo es die geringe Höhe der Temperatur zuläßt. Wo kleine Mengen von Schwefeldampf in hohle Räume dringen, da geht derselbe direct in den festen Zustand über und setzt sich an den Wänden des Gesteins als Krystalle ab, — wo aber der Zufluß des Dampfes lange genug fortdauert, um die Temperatur des umgebenden Gesteins genügend zu erhöhen, da sammelt sich der Schwefel in geschmolzenen Massen an und füllt die hohlen Räume gänzlich aus. An vielen Stellen stößt man auf geschmolzenen Schwefel, wenn man den Boden einige Decimeter tief aufgräbt, — an anderen Stellen ist die Temperatur so hoch, daß sich der Schwefeldampf nicht verdichtet, sondern in die Atmosphäre austritt, sich in Berührung mit der Luft entzündet und zu schwefliger Säure verbrennt. Auf ähnliche Weise sammeln sich an der Oberfläche vieler Vulkane bedeutende Mengen von Schwefel an, welche wahrscheinlich durch Hitze aus zersetzbaren Schwefelverbindungen ausgetrieben wurden.

An vielen Orten, bei denen die vulkanische Thätigkeit fast erloschen und die Temperatur so weit gesunken ist, daß kein Schwefeldampf mehr an die Oberfläche gelangen kann, strömen fortwährend große Mengen von Gasen aus, welche oft Schwefelwasserstoff nebst Wasser enthalten und dann erhebliche Mengen von Schwefel absetzen. Die Stellen, an welchen dieser Proceß vor sich geht, werden Solfataren genannt. Der Schwefel entsteht in denselben durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs mit schwefliger Säure, oder mit atmosphärischer Luft. Diejenigen

Gasströme, welche frei von Schwefelwasserstoff sind, enthalten häufig schweflige Säure. Bunsen hat beobachtet, daß diese beiden Schwefelverbindungen in den Solfataren von Island sehr oft dicht neben einander ausströmen. Ihren Ursprung müssen sie an verschiedenen Orten haben. Wenn sie sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit vermischen, so bilden sie Pentathionsäure, Wasser und Schwefel. Der Letztere setzt sich in krystallinischen Krusten am umgebenden Gestein ab. Auch in vielen natürlich gebildeten Schlammkesseln, deren Wasser schweflige Säure enthält und von Gasen durchströmt wird, die reich an Schwefelwasserstoff sind, werden erhebliche Mengen von Schwefel abgeschieden.

Geringere Quantitäten desselben bilden sich durch Einwirkung atmosphärischer Luft auf das Schwefelwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur und setzen sich in Gestalt eines zarten weißen Pulvers ab, welches das zertheilte Erdreich oft verkittet. Hierbei wird der Schwefel vom Sauerstoff der Luft deplacirt, der mit dem Wasserstoff Wasser bildet. Man hat in verschiedenen Werken den überflüssigen Versuch gemacht, auch diesen Vorgang durch Mitwirkung von schwefliger Säure zu erklären, welche zunächst aus einem Theile des Schwefelwasserstoffs entstehen soll. Sie müßte sich fortwährend bilden und gleichzeitig wieder zersetzt werden. Eine solche Annahme ist unlogisch, also verwerflich. Was im Moment seiner Bildung durch die gegebenen Verhältnisse wieder der Vernichtung anheimfallen müßte, kann überhaupt nicht entstehen.

Nach Bunsen läßt sich die Existenz der schwefligen Säure aus der Einwirkung von Schwefel auf das Eisenoxyd glühender Pyroxengesteine, mit welchem er jene Säure und Schwefeleisen bildet, erklären. Der Schwefelwasserstoff entsteht wahrscheinlich durch Zersetzung von Schwefeleisen mit Wasserdampf.

Geringe Mengen von Schwefel setzen sich als feiner Schlamm in zahlreichen Quellen ab, welche Schwefelwasserstoff enthalten, der durch den Sauerstoff der Luft zersetzt wird.

Endlich wird auf Klüften von Braunkohlen- und Alaunschiefer-Lagern, welche reich an Schwefelkies sind, durch den Einfluß der Atmosphäre häufig Schwefel ausgeschieden, wobei sich zugleich Eisenvitriol und schwefelsaure Thonerde bilden.

Die Mengen von Schwefel, welche durch die angeführten Zersetzungsprocesse abgeschieden werden, sind so gering, daß sie als nutzbares Product keine Bedeutung haben. Nur in den Solfataren Islands war deren Gewinnung früher von einiger Wichtigkeit, soll aber jetzt aufgegeben sein.

In den Umgebungen längst erloschener Vulkane finden sich häufig schwefelhaltige Gesteine. An einigen Orten, zum Beispiel in Canale bei Civitavecchia werden sie mit Vortheil zur Gewinnung von Schwefel benutzt.

Von weit größerer Bedeutung als die sämmtlichen bis jetzt erwähnten Schwefelablagerungen sind diejenigen, welche in einer früheren geologischen Periode in Verbindung mit den übrigen salinischen Bildungen entstanden sind. Zu diesen gehören die sicilianischen Lager, die so ausgedehnt, mächtig und reich sind, daß sie als unerschöpflich gelten können. Sie liefern den größten Theil alles Schwefels, der überhaupt gewonnen wird. Die Geologen sind noch nicht einig darüber, ob diese Lager dem Molassegebirge oder der Kreidegruppe angehören. Der Schwefel findet sich dort am häufigsten und am reichlichsten in Kalksteinlagern von sehr be-

deutender Ausdehnung als unregelmäßiger Gemengtheil. Auch im Thonmergel kommt er in sehr großen Mengen vor. Weit weniger verbreitet ist er in den großen Massen von Gyps und Anhydrit, welche nebst mächtigen Steinsalzlagern ebenfalls als Bestandtheile der Gebirgsformation auftreten. Häufig ist er auch von Stinkstein begleitet, in welchem Erdöl und Asphalt vorkommt. Zuweilen enthält das Gestein bis zu 70 % Schwefel.

Die größte Mächtigkeit der sicilianischen Schwefellager ist nicht ermittelt, da man in den tiefsten Gruben noch nicht bis auf das Liegende gekommen ist. Zwischen Cattolica und dem 125 Kilometer davon entfernten Centorbi sind solche Lager durch viele Gruben aufgeschlossen. Die geologischen Verhältnisse lassen auch in anderen Theilen der Insel auf eine große Verbreitung derselben schließen.

In der Romagna kommen ebenfalls bedeutende Schwefellager vor, welche der Molassegruppe angehören. Sie haben eine Mächtigkeit von 1 bis 9 Meter und sind bis auf eine Längenausdehnung von 30 Kilometer bekannt. Das Gestein, welches dort gewonnen wird, soll durchschnittlich 15 % Schwefel liefern.

Auch die Schwefellager von Radoboy in Croatien gehören der Molassegruppe an. Sie sind von weit geringerer Bedeutung, als die erwähnten italienischen Ablagerungen, werden aber dennoch bebaut. Der Schwefel kommt daselbst in einem bräunlich grauen sandigen Thonmergel vor, in welchem er Nester bis zu 0,15 Meter Durchmesser bildet. Bis jetzt sind zwei Schwefellager von je 0,3 Meter Mächtigkeit bekannt, welche durch ein schwefelfreies 0,45 Meter mächtiges Mergellager getrennt sind.

In den Karpathen findet sich an mehreren Orten Schwefel als Nieren, Kugeln und kleine Lagen im Kalkmergel des Steinsalzgebirges der Molassegruppe. Bei Swoszowice, unweit Krakau, bebaut man zwei über einander liegende Flötze dieser Art, von denen das obere 5, das untere aber 9 Fuß mächtig ist. Das gewonnene Gestein liefert 14 % Schwefel.

Unter ähnlichen Verhältnissen kommt der Schwefel ziemlich häufig in Oberschlesien und in Polen vor. Bei Czarkow an der Nida wird ein Lager von grauem Mergel bebaut, welcher durch und durch mit Schwefel vermengt ist. Dessen Mächtigkeit ist bis auf 19 Meter verfolgt, und seine bekannte Längenausdehnung beträgt 1 Kilometer.

Auch in Spanien führen die Gesteine der Molassegruppe an vielen Orten Schwefel. Bei Hellin wird ein nicht unbedeutender Bergbau auf schwefelhaltigen Mergel, welcher mit Kalkstein wechselt, betrieben.

Bei Mossul in Mesopotamien, bei Cairo in Aegypten, in Tunis, China, Japan und in den amerikanischen Ländern finden sich Schwefellager, welche man ebenfalls zur Molassegruppe rechnet. Deren Verhältnisse sind nicht genau bekannt, obgleich mehrere von ihnen ausgebeutet werden.

Auch die salinischen Bildungen, namentlich die Gypse der übrigen geologischen Formationen, enthalten häufig Schwefel, aber fast immer nur in so geringer Menge, daß an seine Gewinnung nicht gedacht werden kann.

In anderen Gesteinen kommt der Schwefel selten vor. A. v. Humboldt fand eine bedeutende Masse desselben in einem Quarzlager an dem aus primitivem Glimmerschiefer bestehendem Berge von Tiskan bei Quito. Außerdem ist sein Vorkommen an einigen Orten im Granit und in Erzgängen beobachtet worden.

Um die Entstehung der zu den salinischen Bildungen gehörigen Schwefellager zu erklären, hat man die Hypothese aufgestellt, daß deren Schwefel aus Schwefelwasserstoffgas auf dieselbe Weise, wie es in den Solfataren beobachtet wird, ausgeschieden worden sei. In Beziehung auf die sicilianischen Ablagerungen müssen wir die Richtigkeit dieser Annahme auf Grund eigener Anschauung bestreiten. Die physikalische Beschaffenheit des Schwefels dieser Lager ist so abweichend von der Beschaffenheit des aus Schwefelwasserstoff abgesetzten, daß man keinen Augenblick über die Verschiedenheit der Bildungsweisen im Zweifel sein kann, wenn man nicht etwa annehmen will, daß der sicilianische Schwefel nach seiner Ablagerung eine weitere Umwandlung erlitten hat. Dessen Hauptmasse ist offenbar aus dem flüssigen in den jetzigen festen Zustand übergegangen. Seine Beschaffenheit läßt hierüber nicht den mindesten Zweifel aufkommen. Alle Umstände berechtigen zu der Vermuthung, daß er als Dampf aus dem Innern der Erde emporgedrungen ist und sich durch Abkühlung in derselben Weise verdichtet hat, welche man noch heute im Krater von Vulcano beobachten kann. Das Gestein, in welches er sich eingelagert hat, war zur Zeit, als er in dasselbe eindrang, wahrscheinlich noch nicht fest, sondern bildete einen nassen Schlamm, dessen Wassergehalt durch die empordringenden, mindestens 420° C. heißen Schwefeldämpfe verflüchtigt wurde. Hierdurch mußten in den schlammigen Massen Blasenräume entstehen, die mit Wassergas erfüllt wurden. Diese Bildung konnte aber in den unteren Schichten nur bei einer über dem Schmelzpunkt des Schwefels liegenden Temperatur stattfinden, weil der Druck der darüber lagernden Massen die Verdampfung des Wassers bei minder hoher Temperatur nicht zuließ. Der sich daselbst verdichtende Schwefel mußte also zunächst in den flüssigen Zustand übergehen. Er füllte die Blasenräume aus, indem er das darin befindliche Wassergas weiter in die Höhe trieb. In den oberen Schichten, in denen unter geringerem Druck das Wasser bei minder großer Hitze verdampfte, konnte die Temperatur des Gesteins unter dem Schmelzpunkt des Schwefels bleiben. Dieser konnte also hier aus dem dampfförmigen Zustande direct in den festen übergehen und Krystalldrusen bilden. Dasselbe war auch in den unteren Schichten da möglich, wo Schwefeldampf noch nach der Abkühlung des Gesteins in dessen hohle Räume eindrang. An den Stellen, zu welchen Schwefeldampf und zugleich atmosphärische Luft gelangte, waren alle Bedingungen für die Umwandlung des Kalkes in Gyps gegeben. Wo kein Schwefeldampf hinkam, da behielt das Gestein leere Blasenräume, weil das darin gebliebene Wassergas nicht hinreichen konnte, um bei seiner Condensation die Masse in den weichen Zustand zurück zu führen. Die großen Lager von löcherigem Kalkstein, welche in Begleitung des Schwefels gefunden werden, sprechen für die Richtigkeit der vorstehenden Erklärung. Wenn zur Begründung der hiermit widerlegten Meinung, nach welcher diese Schwefellager durch Zersetzung von Schwefelwasserstoff entstanden sein sollen, in Lehrbüchern der chemischen Technologie angeführt wird, daß bei solchen Schwefellagern dem Boden überall aus Fumarolen Schwefelwasserstoffgas entströme, dessen theilweise Verbrennung durch glühende Laven eingeleitet sei, so müssen wir bemerken, daß dieser Ausspruch auf einem Irrthum beruht. Bei den sicilianischen Schwefelablagerungen einer früheren geologischen Periode finden sich keine Fumarolen und keine Laven, — bei den Schwefelablagerungen, welche sich noch heute in

vulcanischen Herden bilden, die noch nicht bis zur Temperatur der Solfataren erkaltet sind, ist kein Schwefelwasserstoffgas wahrnehmbar, und an den zahlreichen Orten Italiens, wo dem Boden Schwefelwasserstoffgas entströmt und geringe Mengen von Schwefel absetzt, sind bis jetzt keine bedeutenden Ablagerungen dieses Körpers aufgefunden worden.

Es ist hier nicht der Ort, diesen Gegenstand ausführlich zu besprechen und wir wollen daher nur noch bemerken, daß, wenn man auch der in G. Bischof's Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie ausgesprochenen Ansicht, der Schwefel sei keine primäre Bildung, beipflichten will, damit noch nicht zugegeben wird, daß er, wie der genannte Autor annimmt, an seinen Hauptfundorten durch Zersetzung von Schwefelwasserstoff entstanden sein müsse. Es ist viel wahrscheinlicher, daß er durch Hitze aus Schwefelmetallen, welche in vielen Gesteinsgruppen vorkommen, ausgetrieben wurde.

Sehr bedeutende Mengen von Schwefel finden sich in Verbindung mit verschiedenen Metallen als sogenannte Glanze, Kiese und Blenden, aus denen er bei der Verhüttung zum Theil als Nebenproduct gewonnen wird.

In noch größeren Mengen kommt der Schwefel als Bestandtheil schwefelsaurer Salze in verschiedenen Mineralien vor. Schwefelsaure Kalkerde bildet als Gyps und Anhydrit ganze Gebirgsmassen, und schwefelsaure Baryterde füllt als Schwerspath viele Gangspalten aus. Auch als freie Schwefelsäure und, wie schon oben erwähnt, als schweflige Säure und als Schwefelwasserstoff kommt der Schwefel in der Natur vor.

Wir müssen noch bemerken, daß viele Pflanzen und viele thierische Gebilde, wie z. B. die Eier, geringe Mengen von Schwefel als wesentlichen Bestandtheil enthalten.

4. Gewinnung.

Kleine Mengen von sehr fein vertheiltem Schwefel, den man Schwefelmilch nennt, werden zu pharmaceutischem Gebrauch aus kalten wässerigen Lösungen von Schwefelcalcium oder von Schwefelalkalien, welche in der Siedhitze mit Schwefel gesättigt worden sind, durch Fällen mit verdünnten Säuren dargestellt. Da diese Operation nicht an Ort und Stelle der Schwefelgewinnung, sondern meistens in solchen chemischen Fabriken vorgenommen wird, welche vorzugsweise pharmaceutische Präparate anfertigen, so gehört ihre ausführliche Beschreibung nicht hierher.

Ziemlich viel Schwefel gewinnt man aus Schwefelmetallen als Nebenproduct, hauptsächlich bei der Fabrikation des Eisenvitriols aus Schwefelkies und bei der Verhüttung von Kupferkies. Das Nähere darüber wird bei der Beschreibung dieser Industriezweige mitgetheilt werden.

Hier haben wir nur die Gewinnung des Schwefels aus Gesteinen, welche ihn gediegen enthalten, zu betrachten.

An mehreren Orten, besonders in noch thätigen vulcanischen Herden, liegt schwefelführendes Gestein zu Tage; weit häufiger findet es sich mit anderen Gebirgsschichten bedeckt und muß dann durch Bergbau gewonnen werden. Dies geschieht namentlich auf der Insel Sicilien, welche wohl neun Zehntheile alles Schwefels liefert.

Der Bergbau gehört zwar nicht in den Kreis unserer Betrachtungen; aber dennoch wird es wegen der Wichtigkeit der Sache gerechtfertigt sein, wenn wir einige Mittheilungen über den Betrieb der sicilianischen Schwefelgruben folgen lassen, welcher bisher ohne gehörige Benutzung wissenschaftlicher und technischer Hülfsmittel in roher und verschwenderischer Weise geführt wurde.

In Sicilien, wie in mehreren anderen italienischen Ländern, besteht kein Bergregal. Den Eigenthümern des Bodens gehört auch Alles, was darunter liegt. Sie verpachten häufig das ausschließende Recht, auf ihren Gütern Schwefel aufzusuchen und zu gewinnen, gegen eine bedeutende Abgabe vom Ertrag der Werke.

Beim Aufsuchen von Lagern, die sich nicht schon an der Oberfläche durch kleine Mengen von Schwefel zu erkennen geben, dienen die folgenden Anzeichen als Richtschnur:

1. Eine besondere mattgraue Farbe des Erdreichs.
2. Schwefelhaltige Quellen.
3. Das Vorkommen von löcherigem Kalkstein, Anhydrit oder Gyps — ganz besonders von zerfallenem Gyps, sogenanntem briscale.

Bei günstigen Anzeichen teuft man fallende Versuchsstrecken mit 40° bis 70° Neigung ab, in welche Treppenstufen eingehauen werden. Das Wasser, welches sich ansammelt, wird entweder in Thonkrüge mit langem Hals gefüllt und von Knaben aus den Gruben getragen, oder mit Hülfe von hölzernen Handpumpen fortgeschafft. Die Zuflüsse sind oft so stark, daß man sie mit diesen Mitteln nicht bewältigen kann. Man verläßt dann die Versuchsstrecke und legt in der Nähe eine andere an. Dasselbe geschieht, wenn man auf Grundwasser stößt, bevor das Schwefellager erreicht ist. Häufig kommt der Erfolg erst nach vielen fruchtlosen Arbeiten. Erst vor Kurzem hat man angefangen, anstatt der fallenden Strecken Bohrlöcher abzuteufen und die Gruben durch Stollen zu entwässern.

Wenn ein Schwefellager aufgefunden ist, so beginnt man sofort und ohne weitere Vorrichtungsarbeiten dessen Ausbeutung, welche in Etagen von oben nach unten, durch unregelmäßigen Pfeilerbau, betrieben wird. Die verlorenen Pfeiler sind ungefähr $3^1/_2$ Meter dick, während die zwischen denselben abgebauten leeren Räume eine Breite von 8 bis 15 Meter bei einer Höhe bis zu 30 Meter erreichen. Diese Dimensionen sind von der Festigkeit des Gesteins abhängig, welche oft so groß ist, daß mit Pulver gesprengt werden muß.

Das gewonnene Mineral wird in kleinen Körben von Knaben aus den Gruben getragen und in regelmäßige Haufen gesetzt. Meistens werden die Bergleute nach dem Volum desselben bezahlt und haben dafür alle Kosten der Gewinnung zu bestreiten. Bei der Ausmessung dient als Einheit die Cassa, welche an verschiedenen Orten von ungleicher Größe ist. Wir nehmen dieselbe, wie auf den Werken von Lercara, zu 2 Kubikmeter an. Eine solche Cassa Mineral wiegt durchschnittlich 40 Cantari. Ein Cantaro ist fast genau 79,5 Kilogramm oder 1,59 Zoll-Centner, kann aber zu 80 Kilogramm oder 1,6 Zoll-Centner gerechnet werden, weil man auf den Werken etwas Uebergewicht giebt.

Viele Grubenbesitzer, welche entfernt von ihren Werken wohnen, verdingen die Gewinnung des fertigen Schwefels mit Einschluß des Bergbaubetriebs an den Werkführer oder an eine Arbeitergesellschaft, um den Rechnungshaushalt und die Aufsicht möglichst zu vereinfachen.

Dies Verfahren gewährt unverkennbare Vortheile. Es hat aber auch große Mißbräuche und Nachtheile im Gefolge, die daraus entspringen, daß die Uebernehmer der Arbeit, welche keine garantirte Stellung haben, darauf angewiesen sind, nur ihr augenblickliches Interesse ohne Rücksicht auf die Zukunft der Werke zu verfolgen. Auch die Grubenbesitzer lassen sich oft von einer ähnlichen gemeinschädlichen Habsucht leiten. Deßhalb verfolgt man das schwefelführende Gestein, so lange es reich ist, und verläßt es, sobald es sich arm oder verdrückt zeigt. Große Massen von brauchbarem Material bleiben dadurch unbenutzt. Ohne Plan und Ordnung wird da abgebaut, wo die Gewinnung den größten augenblicklichen Vortheil in Aussicht stellt. Grubenrisse werden nicht aufgenommen. Man ist deßhalb außer Stande, sich von den Arbeiten genaue Rechenschaft zu geben, und treibt dieselben aufs Gerathewohl fort. Häufiges Zusammenbrechen der Baue, wobei oft Menschen verunglücken, ist die Folge dieses unregelmäßigen Betriebes. Die Gruben gerathen nicht selten in einen so schlechten und gefährlichen Zustand, daß ausgedehnte Felder ganz unzugänglich werden. Nur dem unglaublichen Reichthum, der außerordentlich großen Ausdehnung und den überaus günstigen Lagerungsverhältnissen des schwefelführenden Gebirges ist es zu verdanken, daß die darauf gegründete Industrie durch die Verwahrlosung des Bergbaues nicht ruinirt wird.

Das Mineral, welches gewonnen wird, hat einen sehr verschiedenen Schwefelgehalt. Man unterscheidet folgende Sorten:

1. Sehr reiches Gestein,	welches	25 %	Schwefel	ausgiebt.
2. Reiches	„	„	20 %	„	„
3. Gutes	„	„	15 %	„	„
4. Mittelmäßiges	„	„	8 %	„	„

Mineral, welches unter 6 % Schwefel liefert, deckt die Kosten nicht und wird deßhalb nicht abgebaut.

Ziemlich oft kommen beträchtliche durch Auswaschung entstandene Anhäufungen von staubförmigem Schwefel (Talamone) vor, der nur durch eine geringe Menge des Nebengesteins verunreinigt ist und bis zu 80 % Schwefel enthält.

Unverändertes Gestein mit einem Gehalt von mehr als 25 % Schwefel findet sich nicht häufig. Indessen liefern doch mehrere Gruben, besonders die bei Villarosa und bei Sommatino bedeutende Mengen desselben, welche bis zu 70 % Schwefel enthalten. Zuweilen kommen reine Schwefelmassen vor, die durch Handscheidung vom Nebengestein getrennt werden können. Sie sind aber so unbedeutend, daß es nicht lohnend ist, diese mechanische Trennung vorzunehmen.

In Sicilien wird der Schwefel nur durch Ausschmelzung gewonnen; in anderen Ländern scheidet man ihn gewöhnlich durch Destillation ab. Wir gehen nun zur Betrachtung dieser Processe über.

a. Gewinnung des Schwefels durch Ausschmelzung.

Vorstehende Operation wird auf zwei verschiedene Weisen vorgenommen, nämlich in Haufen, wobei ein Theil des im Gestein enthaltenen Schwefels selbst als Brennmaterial dient, und in Kesseln aus Gußeisen, die von außen geheitzt werden. Es hängt von der Beschaffenheit des Materials ab, welches der beiden Verfahren, die wir jetzt näher betrachten wollen, zu wählen ist.

a. Ausschmelzung in Haufen.

Das feste Gestein, welches die Gruben Siciliens in seiner ursprünglichen Beschaffenheit liefern, wird nur in Haufen, welche man in Brand steckt, ausgeschmolzen.

Früher wurde die Operation in verschwenderischer Weise ausgeführt. Die Haufen, welche man Calcara nannte, nahmen nur wenige Kubikmeter Raum ein. Sie waren bis zur Hälfte ihrer Höhe mit einer rohen ringförmigen Mauer umgeben, die am Boden eine Oeffnung zum Abfluß des Schwefels hatte. Nachdem diese Oeffnung verstopft war, wurde der Haufen angezündet und dann sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden ließ man den geschmolzenen Schwefel in hölzerne Formen abfließen. Es geschah nichts, um den Zutritt überflüssiger Luft zu verhindern. In Folge davon verbrannte eine viel größere Menge Schwefel, als für die Ausschmelzung erforderlich gewesen wäre. Die Schwefelausbeuten waren deßhalb sehr gering, die Productionskosten dagegen sehr hoch. Dazu kam, daß durch die großen Mengen von schwefliger Säure, welche sich bei diesem Verfahren entwickelten, die Luft verdorben und die Vegetation zerstört wurde. Entschädigungsklagen, Streitigkeiten und Hindernisse verschiedener Art waren die Folgen davon. Wegen dieser Uebelstände wurden zahlreiche Versuche zur Einführung anderer Betriebsmethoden gemacht. Die ökonomischen Resultate derselben waren aber so schlecht, daß sie wieder aufgegeben werden mußten. Endlich gelang es vor etwa 12 Jahren, durch Vergrößerung der auszuschmelzenden Massen und durch Sorgfalt bei der Ausschmelzung das oben mitgetheilte Verfahren bedeutend zu verbessern. Der Verlust von Schwefel nebst den daraus folgenden indirecten Nachtheilen und die Productionskosten wurden so erheblich vermindert, daß viele Werke, die früher nicht bestehen konnten, wieder in Betrieb kamen.

Die jetzt gebräuchliche Einrichtung, welche man Calcarone nennt, ist durch den Verticaldurchschnitt Fig. 1 und den Grundriß Fig. 2 dargestellt. Die Größe dieser Oefen und das Verhältniß ihrer Höhe zur Weite ist sehr verschieden. Dies beruht nicht bloß auf Willkühr; es ist vielmehr die Ausdehnung des Betriebs und die Beschaffenheit des auszuschmelzenden Gesteins dabei maßgebend. Große Stücke von festem Mineral lassen die Luft leichter eindringen und den Schwefel besser herabsickern, als kleines Gestein, welches sich dicht zusammensetzt. Letzteres erfordert deßhalb eine größere Oberfläche für die Zuführung der nöthigen Luft und eine geringere Höhe für den gehörigen Abfluß des Schwefels.

Unsere Figuren stellen einen Ofen (calcarone) von mittlerer Größe im Maßstab von $^1/_{200}$ dar, welcher für nicht stark zerfallendes Gestein zweckmäßig ist. Man arbeitet auch mit bedeutend kleineren Oefen, die nur 100 und mit viel größeren, welche über 1000 Kubikmeter Mineral aufnehmen.

Wo es die Verhältnisse des Terrains zulassen, legt man die Mauerung in den Erdboden ein, um mit wenig Baumaterial große Haltbarkeit zu erzielen; wo dies nicht thunlich ist, wird ausgeschmolzenes Gestein um die Mauer herum aufgehäuft.

Die Sohle des Ofens bildet zwei schiefe Ebenen, welche nach der Mittellinie *e a*, in der sie zusammentreffen, abfallen. Die Rinne, welche dadurch gebildet wird, hat starken Fall nach der Ausflußöffnung *a* hin, so daß der geschmolzene Schwe-

fel rasch abfließen kann. Um Kosten zu ersparen, wird die Sohle nicht von Mauerung, sondern von ausgeschmolzenem Gestein hergestellt. Dasselbe wird angefeuchtet

Fig. 1.

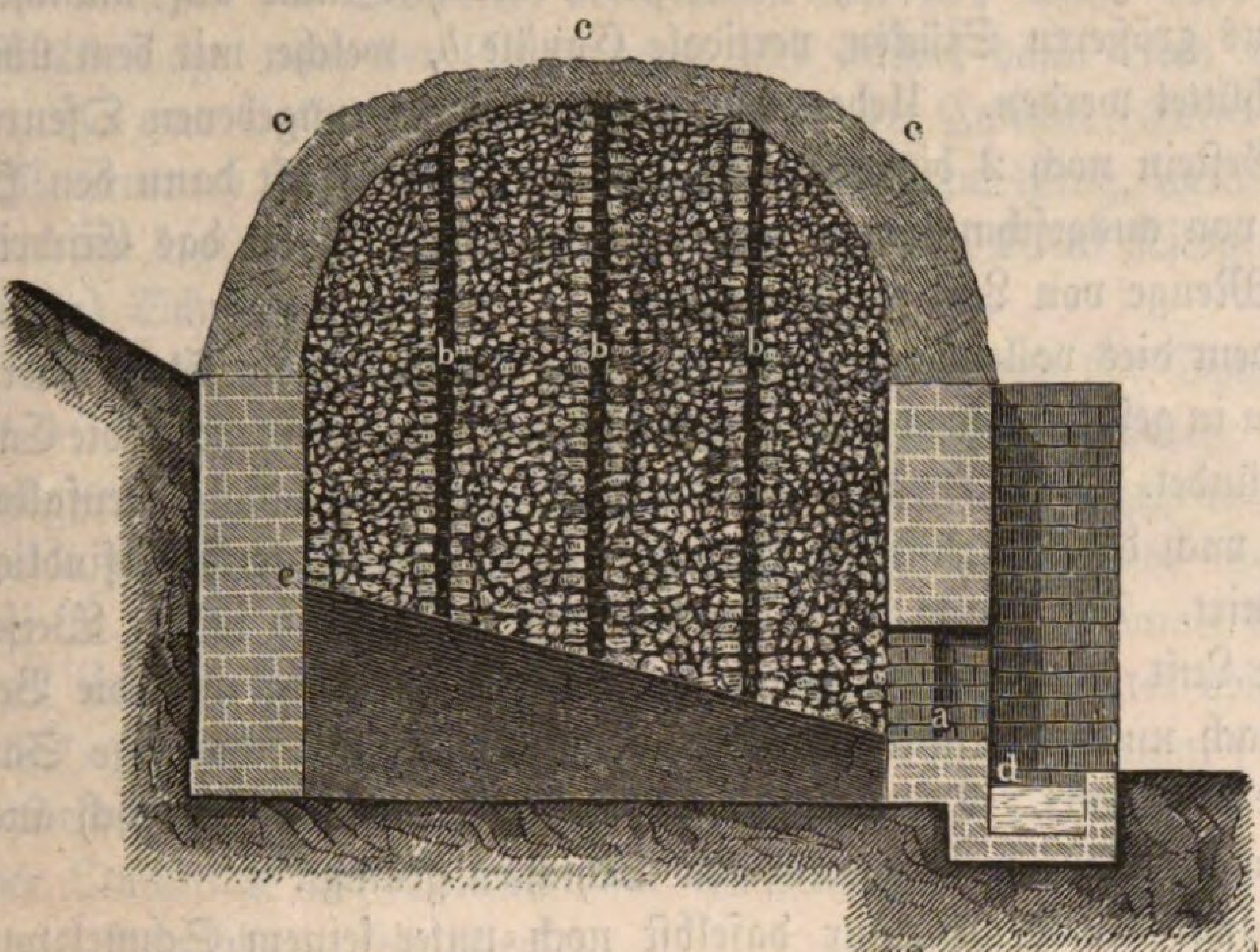
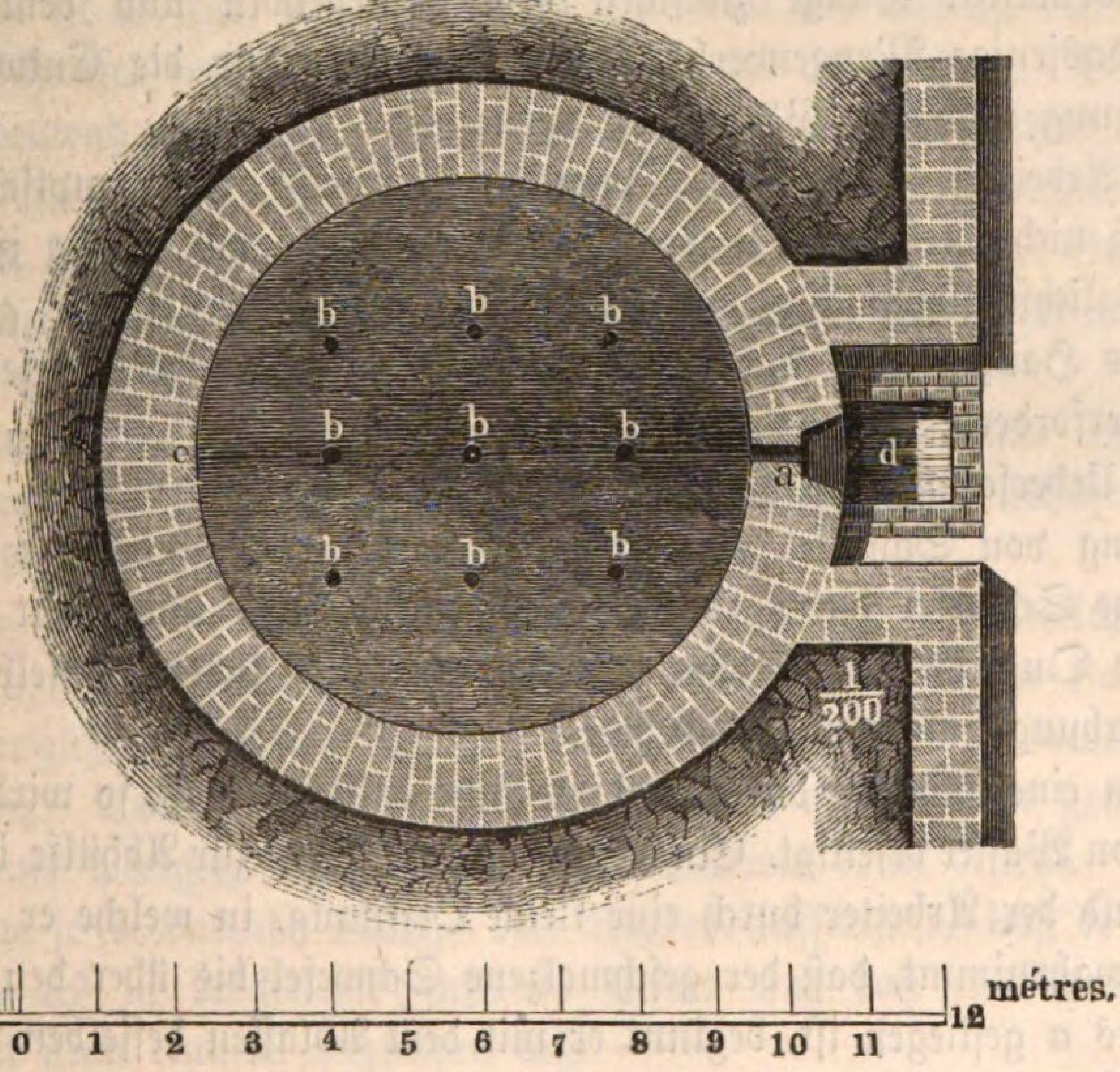


Fig. 2.



und dann fest eingestampft. Die Ausflußöffnung ist ein in der Umfassungsmauer angebrachter Spalt *a* von ungefähr 0,15 Meter Weite und 1,5 Meter Höhe, der bis zum Ablassen des Schwefels mit kleinen Steinen, welche in Gypsbrei eingesetzt werden, verstopft bleibt. Unter dieser Oeffnung befindet sich ein gemauerter Behälter *d*, welcher den ausfließenden Schwefel aufnimmt.

Zum Schutz der Arbeiter ist an der vorderen Seite des Ofens ein Vorbau angebracht.

Beim Beschicken werden die größeren Gesteinsstücke zur lockeren Füllung des unteren Ofenraumes verwendet, um das Abfließen des Schwefels so wenig als möglich zu hindern. Aus demselben Grunde, und um die gleichmäßige Vertheilung der eindringenden Luft zu erleichtern, errichtet man auf manchen Werken, ebenfalls aus größeren Stücken, verticale Canäle *b*, welche mit dem übrigen Material umschüttet werden. Ueber dem von der Mauer umgebenen Ofenraum häuft man das Gestein noch 2 bis 4 Meter hoch auf und bedeckt dann den Haufen mit einer Lage von ausgeschmolzenem zerbröckeltem Mineral, um das Eindringen einer zu großen Menge von Luft zu verhindern.

Nachdem dies vollendet, wird der Haufen mit Hülfe von Stroh oder Reisholz, welches man in geschmolzenen Schwefel taucht und dann brennend in die Canäle *b* einsteckt, angezündet. Nach etwa 12 Stunden werden diese Canäle ebenfalls zugedeckt.

Bald nach der Entzündung ist der zwischen dem Material befindliche Sauerstoff consumirt. Der Gang der Operation regelt sich dann in der Weise, daß die erforderliche Luft langsam durch die lockere Decke eindringt und die Verbrennung von oben nach unten fortschreitet, während die entstehende schweflige Säure in die Atmosphäre diffundirt. Der schmelzende Schwefel entfernt sich rasch aus der Verbrennungszone, indem er in die tieferen Schichten gelangt.

So lange die Temperatur daselbst noch unter seinem Schmelzpunkt ist, erstarrt er wieder, um später von Neuem flüssig zu werden. Auf diese Weise stellt sich bei normalem Gange zwischen dem abfließenden und dem verbrennenden Schwefel dasjenige Mengenverhältniß her, welches für die Entwicklung der zur Ausschmelzung nöthigen Wärme erforderlich ist.

Der Arbeiter, welcher die Operation überwacht, hat hauptsächlich dafür zu sorgen, daß nicht mehr Luft in den Haufen eindringt als nöthig ist, und daß sie sich möglichst gleichmäßig darin vertheilt. Zu diesem Zwecke giebt er der Bedeckung des Haufens die angemessene Stärke und verändert dieselbe, wie es die Umstände erfordern.

Ein Ueberschuß von Luft hat neben dem Verlust, welcher durch unnöthige Verbrennung von Schwefel entsteht, auch noch den Nachtheil zur Folge, daß der geschmolzene Schwefel durch zu starke Hitze steif wird und nicht leicht abfließen kann. Die Qualität des Productes leidet ebenfalls, indem dasselbe eine röthlichbraune Färbung annimmt und behält.

Wenn eine Störung durch zu starke Hitze entstanden ist, so wird sie durch Einspritzung von Wasser beseitigt. Ein weniger rohes Mittel zur Abhülfe ist nicht gegeben.

Sobald der Arbeiter durch eine kleine Oeffnung, in welche er eine Eisenstange einschiebt, wahrnimmt, daß der geschmolzene Schwefel bis über den höchsten Punkt des Spaltes *a* gestiegen ist, beginnt er mit dem Ablassen desselben. Er durchbohrt zu diesem Zwecke die Ausfüllungsmasse des Spaltes zuerst ganz oben, und bringt dann nach und nach tiefere Abflußöffnungen in derselben an.

Der Schwefel sammelt sich im Behälter *d* und wird aus demselben in hölzerne Formen geschöpft, die benetzt sind, um das Ankleben zu verhindern. Nach seiner Erstarrung nimmt man ihn durch Umstülpen der Formen heraus. Er bildet Blöcke, sogenannte ballate, von je ungefähr 0,7 Cantari oder 56 Kilogramm = 112 Zollpfd. Gewicht, welche als Rohschwefel ohne Verpackung versendet werden.

Die Zeitdauer der Operation hängt von der Menge des Materials und von dessen Beschaffenheit ab. Auch die Witterung hat Einfluß darauf, weil die Oefen nicht überbaut sind. Regenwetter hemmt bedeutend. Unter normalen Verhältnissen beginnt das Ablassen des Schwefels bei Haufen von 400 Casse oder 800 Kubikmeter erst 25 Tage nach der Entzündung und dauert dann etwa einen Monat lang fort. Da eine Cassa des Gesteins ungefähr 40 Cantari (3200 Kilogramm = 64 Zoll-Centner) wiegt, so liefert eine solche Ausschmelzung, wenn 15 % ausgebracht werden, 400 × 6 = 2400 Cantari oder 192000 Kilogramm (3840 Zoll-Centner) Schwefel.

Auf den meisten Werken läßt man die Arbeit während des Sommers ruhen, um sich keinen Klagen wegen Beschädigung der Ernten auszusetzen. Die Dauer der Campagnen hängt von den Agriculturverhältnissen der Umgegend ab. Manche Werke dürfen die Schmelzung nur von Anfang October bis Ende December, also 3 Monate im Jahre, betreiben. Andere können 6 bis 7 Monate lang arbeiten und machen dann in jedem Ofen drei Schmelzungen, welche unter obigen Voraussetzungen 3 × 2400 = 7200 Cantari oder 576000 Kilogramm (11520 Zoll-Centner) Schwefel liefern.

Ueber Quantität und Qualität der Ausbeute und den Gang der Operation ist noch das Folgende zu bemerken.

Da das Nebengestein bis zu demselben Grade wie der Schwefel erwärmt werden muß, so ist es klar, daß bei armem Material der Verlust von Wärme und folglich von Schwefel verhältnißmäßig größer ist, als bei reichem. Dieser Verlust wird noch bedeutend gesteigert, wenn das Material Wasser enthält, welches bei seiner Verflüchtigung latente Wärme aufnimmt, die nur von verbrennendem Schwefel geliefert werden kann. Deßhalb giebt bei gleich großem Gehalt der Gyps eine weit geringere Menge von Schwefel aus, als der Kalkstein. Die Arbeiter sagen, daß der Gyps den Schwefel verzehrt.

Der normale Verlauf des Processes wird oft von schädlichen Umständen gestört, welche durch die Fehler des Verfahrens und durch die natürliche Beschaffenheit des Materials zugelassen oder verursacht sind.

Zunächst leuchtet es ein, daß die Aufspeicherung und die Ausschmelzung des Gesteins unter freiem Himmel, wo dasselbe den in der kühlen Jahreszeit sehr häufigen Regengüssen ausgesetzt ist, aus dem oben angeführten Grunde sehr nachtheilig sein muß. Der hierdurch entstehende Schaden ist besonders groß, wenn das Nebengestein aus Mergel, Thon oder porösem lockerem Kalk besteht. Solches Gebirge kann eine so bedeutende Menge von Wasser auffaugen, daß es nur halb so viel Schwefel als in trockenem Zustande liefert und daß es sich bei geringem Schwefelgehalt nicht einmal entzünden läßt.

Auch der Wind übt einen sehr nachtheiligen Einfluß aus, indem er zu viel Luft in den Haufen treibt und eine zu starke Verbrennung, also Verlust von Schwefel veranlaßt. Wenn er sehr heftig ist, so kann auf der ihm ausgesetzten Seite des Haufens aller Schwefel verbrennen, während auf der andern Seite die Entzündung durch die dorthin getriebene schweflige Säure verhindert wird.

Die Beschaffenheit des Materials wirkt durch die mechanischen Hindernisse, welche sie dem Abfließen des Schwefels und dem Eindringen der Luft entgegen-

stellt, auf den Gang der Operation ein. Die Zeitdauer der Ausschmelzung und der Verlust von Schwefel wächst mit diesen Hindernissen, wenn dieselben eine gewisse Stärke überschreiten. Dieser schädliche Einfluß kann durch die oben erwähnten Veränderungen des Verhältnisses zwischen Höhe und Oberfläche des Haufens nicht vollkommen ausgeglichen werden.

Gestein, welches zerbröckelt und mit Staub untermengt ist oder durch die Wärme im Ofen stark zerfällt, setzt sich ungleichmäßig und oft an einzelnen Stellen so dicht zusammen, daß kein Schwefel abfließen und keine Luft eindringen kann. Solche Störungen geben sich gewöhnlich durch Sublimation von Schwefel zu erkennen. Sie finden im größten Maße Statt, wenn das Nebengestein des Schwefels aus zerbröckeltem Gyps besteht. Auch beim Mergel und Thon sind sie sehr fühlbar. Am schnellsten und regelmäßigsten, also am vortheilhaftesten geht die Ausschmelzung des dichten Kalksteins von Statten. Wenn derselbe durch Sprengen gewonnen wird, so kommt er oft in sehr großen Blöcken aus den Gruben, welche zerschlagen werden müssen, damit die gehörige Einwirkung der Wärme durch die ganze Masse stattfinden kann. Der poröse Kalkstein verarbeitet sich weit weniger vortheilhaft, indem der relative Verlust von Schwefel bei demselben viel größer ist.

Die Beschaffenheit des Materials hat aber auch auf die Qualität des Productes Einfluß. Bituminöses Gestein liefert einen faserigen Schwefel von graulich gelber Farbe. Aus staubförmigem Material führt der schmelzende Schwefel feine Gesteinstheile mit sich fort, durch die er verunreinigt wird. Dies kann auch nicht dadurch verhindert werden, daß solches Material mit Thon vermengt in Brode geformt, oder daß es zu oberst im Ofen angebracht wird. Man läßt deßhalb auf vielen Werken Grubenklein und stark verwittertes Gestein unbenutzt, um die Verunreinigung des Products und die oben erwähnte Störung der Ausschmelzung zu vermeiden.

Das vorstehende Verfahren hat zwei sehr große Fehler. Dieselben bestehen in der Bildung bedeutender Mengen von schwefliger Säure, welche den Betrieb während eines großen Theils des Jahres nicht gestatten, und in der Unmöglichkeit, die Zuführung der Luft genau zu regeln, was zur Vermeidung großer Schwefelverluste durchaus nothwendig wäre. Seit 1860 hat der englische Ingenieur Gill Versuche gemacht, welche die Beseitigung beider Fehler bezwecken. Er schmilzt das Gestein in einem hohen geschlossenen cylinderförmigen Ofen mit Hülfe von hindurchstreichender sauerstofffreier Feuerluft aus, welche durch die Verbrennung von Kohle erzeugt wird. Bis jetzt konnten die technischen Schwierigkeiten, welche der vortheilhaften Durchführung dieser richtigen Idee im Wege stehen, noch nicht beseitigt und noch keine praktischen Resultate erzielt werden. Wir stehen deßhalb von weiteren Mittheilungen darüber ab.

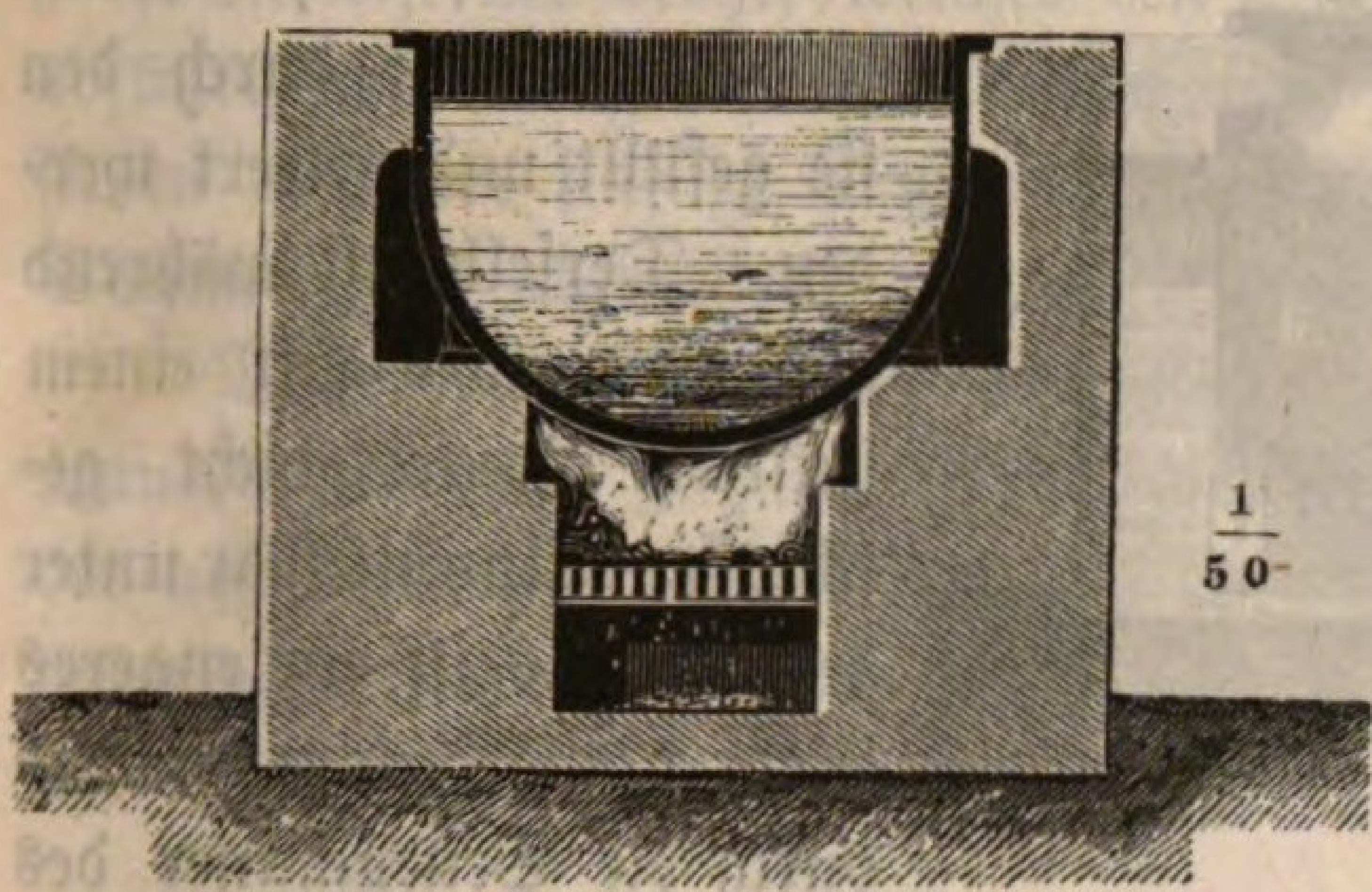
β. Ausschmelzung in Kesseln.

Der sehr reiche pulverförmige Schwefel (talamone), welcher häufig in den sicilianischen Gruben vorkommt, wird in großen aus Eisen gegossenen Kesseln ausgeschmolzen.

Fig. 3 zeigt den Verticaldurchschnitt eines solchen Kessels mit seiner Heizeinrichtung. Auf manchen Werken werden zwei Kessel neben einander gestellt und

mit einem gemeinschaftlichen Feuerraum versehen. Man benutzt Kessel von verschiedenen Dimensionen; die größten haben 2 Kubikmeter Inhalt. Zur Heizung dient Reisholz.

Fig. 3.



Bei Beginn der Arbeit wird ein mäßiges Feuer entzündet und gleichzeitig eine Partie Mineral eingetragen. Nach und nach verstärkt man die Hitze und rührt die Masse häufig um. Sobald der darin enthaltene Schwefel geschmolzen ist, wird das fremde Gestein, welches sich rasch am Boden sammelt, herausgefischt. Darauf trägt man eine neue Portion des Materials ein und fährt in dieser Weise fort, bis die Kessel mit geschmolzenem Schwefel gefüllt sind. Nun wird die Masse eine Zeit lang ruhig sich selbst überlassen, damit sich auch die fein vertheilten Unreinigkeiten absetzen können. Hierbei ist, nöthigen Falls durch gelindes Feuer, dafür zu sorgen, daß der Schwefel gehörig flüssig bleibt. Bedeutend über seinen Schmelzpunkt darf aber die Temperatur niemals steigen, weil er sonst dickflüssig werden und die Absonderung der fremden Körper nicht zulassen würde. Nachdem sich der Schwefel geklärt hat, wird er mit Hülfe eines eisernen Löffels abgeschöpft und in die Formen gegossen. Er ist immer durch fein vertheiltes Nebengestein verunreinigt. Das ausgeschöpfte Gestein (scorzone) enthält noch 30 %, der im Kessel bleibende Bodensatz (metale) über 40 % Schwefel. Zuweilen werden diese Rückstände mit dem ärmeren Mineral im Calcarone (s. S. 13) ausgeschmolzen, meistens aber verloren gegeben, weil man glaubt, daß sie eine Verunreinigung des Productes durch feine Gesteinstheilchen bewirken.

Die Operation erfordert fast einen ganzen Tag, nämlich 6 bis 8 Stunden für die Schmelzung, 12 Stunden für die Klärung und 2 Stunden für das Ausschöpfen. Der Verbrauch von Holz beträgt ungefähr 10 % vom Gewicht des auszuschmelzenden Materials.

Das vorstehende Verfahren wird auch außerhalb Siciliens zur Ausschmelzung von reichem Material angewendet. Für armes Gestein ist es nicht vortheilhaft, weil das Product durch die im Rückstande bleibende Quote so bedeutend vermindert wird, daß dessen Menge nicht im richtigen Verhältniß zu den großen Kosten steht. Diesen Nachtheil hat das Destillationsverfahren, welches wir jetzt betrachten wollen, nicht.

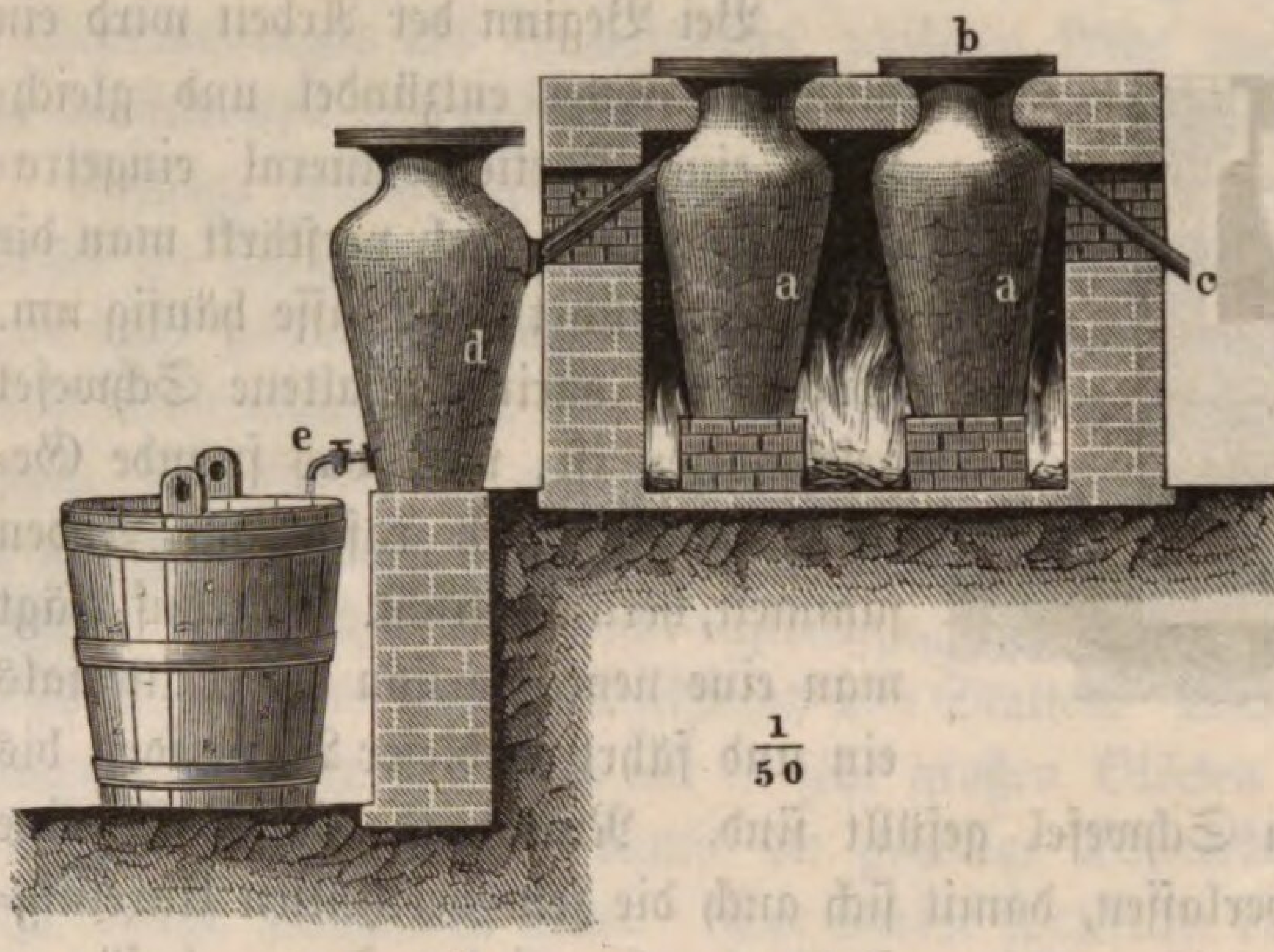
b. Gewinnung des Schwefels durch Destillation.

α. Destillation aus Töpfen.

Früher war der durch Fig. 4 (a. f. S.) in $^1/_{50}$ der wirklichen Größe dargestellte Apparat allgemein im Gebrauch, welcher jetzt nur noch auf wenigen Schwefelwerken angewendet wird.

a sind feuerfeste Töpfe aus gebranntem Thon, welche in zwei Reihen von je 6 bis 8 Stück auf gemauerten Postamenten in einem länglichen Ofen stehen.

Fig. 4.

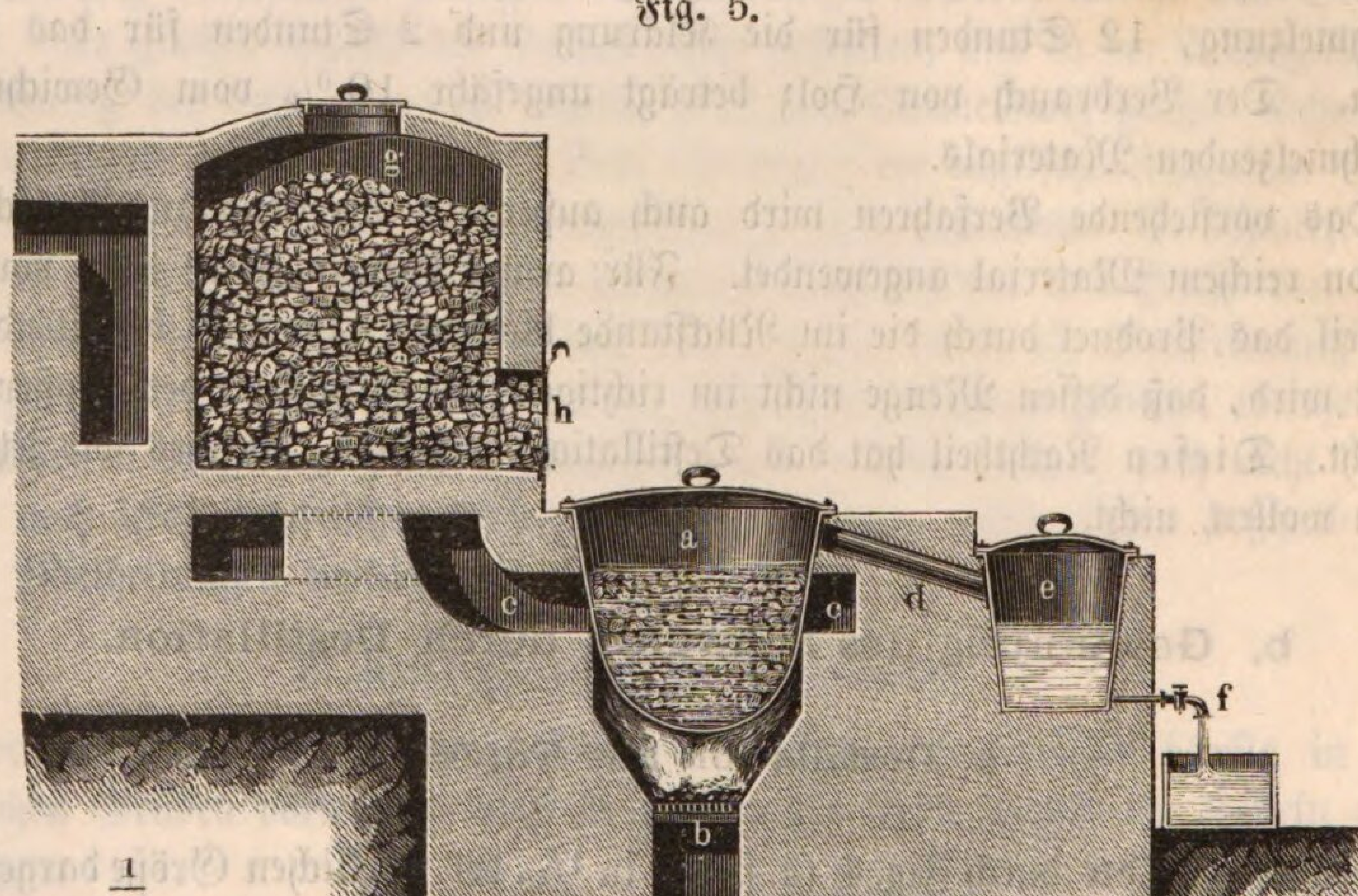


Sie haben einen weiten aus dem Ofen hervortretenden Hals *b*, durch den sie gefüllt und geleert werden. Derselbe ist während der Operation mit einem lutirten Deckel dicht geschlossen. Unmittelbar unter diesem Hals ist ein engeres Rohr *c* angebracht, welches durch die Seitenmauer des Ofens hindurch in einen andern Topf *d* eingesteckt wird, dem es den abdestillirenden Schwefel zuführt. Dieser condensirt sich tropfbar flüssig und wird durch den Hahn *e* unmittelbar in die Formen oder in ein mit Wasser gefülltes Gefäß abgelassen. Man heizt mit Holz, welches zwischen die Postamente eingeschoben wird.

β. Destillation aus Kesseln.

Auf mehreren italienischen Werken ist die eben beschriebene Einrichtung durch den von Fig. 5 in $^1/_{50}$ der wirklichen Größe dargestellten Apparat ersetzt worden, welcher in jeder Beziehung bessere Resultate liefert. *a* ist ein gußeiserner Kessel von etwa 0,8 Meter Durchmesser und ebensoviel Höhe. Er wird, nach der Füllung

Fig. 5.



mit Mineral, durch einen eisernen Deckel geschlossen, den man mit Thon lutirt. Die Heizung geschieht auf dem Rost *b* mit beliebigem Brennmaterial. Der Kessel wird von der Flamme umkreist, die durch den Canal *c* nach dem Schornstein gelangt. *d* ist ein eisernes Rohr, welches den Schwefeldampf in das Condensationsgefäß *e* abführt, das von gebranntem Thon oder von Gußeisen angefertigt ist. Aus demselben wird der flüssige Schwefel durch den Hahn *f* direct in Formen, oder in ein Sammelgefäß abgelassen.

Dieser Apparat ist vor Kurzem dadurch verbessert worden, daß man eine gemauerte Kammer *g* zum Vorwärmen des Materials angebracht hat, welche von der abziehenden Feuerluft auf drei Seiten umspielt wird. Aus derselben fällt das vorgewärmte Gestein durch die mit einem Schieber verschließbare Oeffnung *h* direct in den Kessel. Diese Einrichtung erspart Zeit und Brennmaterial.

γ. Destillation aus Cylindern.

In Swoszowice wendet man nach Mittheilungen von C. Zerrenner Cylinder als Destillationsgefäße an, welche in drei Reihen von je 9 Stück über einander in einem Galeerenofen angebracht sind. Jeder Cylinder wird mit 125 bis 130 Wiener Pfund schwefelhaltigem Mergel beschickt. In je 12 Stunden wird die unterste, am nächsten beim Feuerherd befindliche Reihe viermal, die mittlere dreimal und die oberste Reihe nur zweimal abgetrieben. Man verarbeitet also in dieser Zeit die Beschickung von $(4 + 3 + 2) \times 9 = 9 \times 9 = 81$ Cylindern, oder $81 \times 130 = 10530$ Wiener Pfund, und erhält daraus 1400 bis 1500 Pfund Rohschwefel bei einem Aufwand von 1600 bis 1750 Pfund Jaroschnaer Steinkohle.

c. Gewinnungskosten.

Da Kohle bei vollständiger Verbrennung (zu Kohlensäure) fast viermal so viel Wärme ausgiebt, als ein gleich großes Gewicht Schwefel (vergl. S. 5), so könnte man vermuthen, daß die in Sicilien übliche Ausschmelzung, bei welcher ein Theil des Schwefels als Brennmaterial dient, höhere Productionskosten ergeben müsse, als das Destillationsverfahren, bei dem Kohle oder Holz zur Heizung verwendet wird.

Die Erfahrung lehrt aber das Gegentheil. Die Gründe dafür sind leicht erkennbar, wenn man auch ganz davon absieht, daß in Sicilien Schwefel im Gestein weniger kostet, als Kohle. Beim sicilianischen Verfahren wird die latente Verdampfungswärme erspart, welche der übergehende Schwefel beim Destillationsverfahren mit sich fortführt. Die Fabrikanten Siciliens behaupten zwar, daß auch bei ihrem Verfahren der Schwefel nicht durch bloße Schmelzung, sondern nur durch Destillation vollständig aus dem Gestein ausgetrieben werden könne; aber wenn dies auch richtig ist, so wird doch immer die latente Wärme bei der im Ofenraum selbst stattfindenden Condensation des Schwefels wieder gewonnen. Dazu kommt, daß die Erhitzung des Materials, welches in Destillationsgefäßen einge-

schlossen ist, von außen nicht ohne großen Verlust von Wärme möglich ist, welcher beim sicilianischen Verfahren durch die unmittelbare Berührung des Brennmaterials mit den zu erwärmenden Massen vermieden wird. Außerdem erfordert das Destillationsverfahren viel Arbeit und bedeutende Ausgaben für Gefäße, die sich rasch abnutzen, während bei der in Rede stehenden Ausschmelzung Arbeit und Aufsicht durch die Behandlung großer Massen auf das Minimum reducirt wird und die Ausgaben für Gefäße wegfallen. Dazu kommt, daß bei dem Ausschmelzungsverfahren auch das Anlagecapital im Verhältniß zur Größe der Production sehr gering ist. Ein Ofen, welcher 400 Casse Mineral aufnimmt und also bei 10 % Ausbeute 1600 Cantari Schwefel in jeder Schmelzung liefert, kostet etwa 3000 Franken und kann bei gehöriger Unterhaltung 8 Jahre lang dienen.

Die vorstehenden Verhältnisse sichern der sicilianischen Methode das Uebergewicht.

Da die Gewinnungskosten des Schwefels von mehreren schwankenden Umständen abhängen, so sind sie sehr veränderlich. Wir geben also die folgenden Notizen darüber nur zur Beurtheilung der Verhältnisse, nicht aber als absolute Größen.

Auf den sicilianischen Werken werden alle Hauptarbeiten im Gedinge ausgeführt.

Bei einer Förderstrecke von 120 bis 160 Meter zahlt man im Durchschnitt für die Gewinnung von je einer Cassa Mineral

1 Oncia = 30 Tari = 12,75 Frc. im Gyps,
22 „ = 9,35 „ „ Kalkstein,
15 „ = 6,37 „ „ compacten Thon.

(1 Oncia = 30 Tari à 20 Grani = $12^3/_4$ Franken; 1 Tari = 0,425 Frc.; 1 Frc. = 47 Grani.)

Für die Füllung des Ofens wird $2^1/_2$ Tari (1,06 Frc.) und für dessen Ausleerung nur 2 Tari (0,85 Frc.), zusammen also $4^1/_2$ Tari = 1,91 Frc. per Cassa bezahlt.

Die Besorgung der Ausschmelzung eines großen Ofens mit 400 Casse Mineral erfordert während des ersten Monats nur einen Mann zur Ueberwachung der Verbrennung; im zweiten Monat bei der Ablassung des Schwefels sind 3 Arbeiter nöthig, welche ihre Zeit unter sich passend eintheilen. Jeder derselben erhält monatlich 150 bis 180 Tari ($63^3/_4$ bis $76^1/_2$ Frc.). Die Gesammtausgabe für die Ausschmelzung von 400 Casse Mineral beträgt also höchstens 4 × 180 = 720 Tari (306 Frc.). Dies berechnet sich auf 1 Tari 16 Grani = 0,76 Frc. per Cassa.

Nach Vorstehendem erfordert das Product, welches aus einer Cassa oder 40 Cantari Kalkgestein gewonnen wird, eine Ausgabe von

	22 Tari	— Gr.	= 9,35 Frc.	für die Gewinnung des Minerals,
	4 „	10 „	= 1,91 „	für Füllung und Ausleerung des Ofens,
	1 „	16 „	= 0,76 „	für die Besorgung der Schmelzung,
also	28 Tari	6 Gr.	= 12,02 Frc.	= $96^1/_6$ Sgr. im Ganzen.

Dies beträgt auf je einen Cantaro Schwefel 7 Tari $1^1/_2$ Grani = 3 Franken (24 Sgr.), wenn nur 4 Cantari per Cassa oder 10 % ausgebracht werden.

Hierzu kommen noch die Verwaltungskosten und die Generalunkosten — darunter die Ausgaben für Gehalte, Versuchsarbeiten, Reparaturen u. s. w. Man kann dieselben für ein Werk, welches jährlich 25000 Cantari Schwefel producirt, zu 1500 Once = 19125 Frc. veranschlagen, was einen Betrag von 1 Tari 16 Grani = 0,76 Franken ($6^1/_{12}$ Sgr.) per Cantaro ergiebt.

Unter obigen Voraussetzungen stellen sich also die Productionskosten beim Ausbringen von 10 % für 1 Cantaro Schwefel auf 8 Tari $17^1/_2$ Grani = 3 Franken 77 Cent. oder für 100 Kilogramm (2 Zoll-Centner) auf $4^3/_4$ Franken (38 Sgr.).

Bei einem höheren Ausbringen reduciren sich die meisten Kosten verhältnißmäßig. Nur ein Theil der Verwaltungskosten und der Generalunkosten wird dadurch nicht modificirt. Wenn das Mineral 15 % ausgiebt, so kommt also 1 Cantaro Schwefel nicht viel über $^2/_3$ des obigen Betrages oder 5 Tari $18^1/_3$ Grani = 2,51 Frc. zu stehen, was sich für 100 Kilogramm auf 3,16 Frc. ($25^7/_{25}$ Sgr.) berechnet.

Die Kosten des Transports durch Maulthiere auf Saumpfaden bis in die Seehäfen betragen durchschnittlich 4 Grani (0,085 Frc.) per Cantaro und Miglio à $^1/_{60}$ Grad. Wo fahrbare Straßen sind, zahlt man halb so viel.

Deßhalb schafft man von Lercara den Cantaro Schwefel für $4^1/_2$—5 Tari (1,912 bis 2,125 Frc.) nach Palermo, während manche schlecht gelegene Werke, wie Villarosa, 12 Tari (5,1 Frc.) für den Transport bis zum Meere ausgeben und aus diesem Grunde bei niedrigem Preise des Schwefels den Betrieb einstellen müssen.

Bei der Annahme von $4^1/_2$ Tari für den Transport berechnen sich unter obigen Voraussetzungen die Selbstkosten des Schwefels frei im Hafen zu 13 Tari $7^1/_2$ Grani = 5,68 Frc. per Cantaro oder zu 7,14 Frc. pr. 100 Kilogramm, wenn das Gestein 10 % liefert, und nur zu 10 Tari $8^1/_3$ Grani = 4,42 Frc. per Cantaro oder zu 5,56 Frc. pr. 100 Kilogramm, wenn 15 % ausgebracht werden. Der Verkaufspreis stieg daselbst früher selten über 14 bis 15 Tari per Cantaro.

Unter solchen Verhältnissen war Mineral, welches nicht mehr als 10 % ausgab, nur mit geringem Nutzen zu verarbeiten, und die abgelegenen Werke konnten gar nicht betrieben werden. Seitdem sind nun die Preise des Schwefels in Folge des größer gewordenen Verbrauchs, wozu die neue Anwendung desselben gegen die Traubenkrankheit viel beigetragen hat, sehr bedeutend gestiegen. Sie standen während der letzten Jahre nicht mehr im gehörigen Verhältniß zu den Productionskosten; sie wurden vielmehr zu wahren Monopolpreisen, durch welche sich einzelne Unternehmer rasch bereichert haben. Man bezahlte in den sicilianischen Häfen häufig 25 bis 28 Tari oder 10,62 bis 11,90 Frc. pro Cantaro Schwefel, was für 100 Kilogramm 13,36 bis 14,97 Frc. ausmacht. Gegen Ende des Jahres 1859 ist der Preis durch Aufkäufe einiger Speculanten sogar bis auf 36 Tari = 15,30 Franken per Cantaro oder 19,24 Frc. per 100 Kilogramm hinaufgeschwindelt worden.

Unter solchen Umständen ist auch der Betrieb der abgelegensten Werke und die Ausschmelzung des armen Gesteins noch gewinnbringend. Seit einiger Zeit sind die Preise wieder gesunken. Im Jahre 1863 schwankten sie zwischen 19 und 21 Tari pro Cantaro.

Ueber die Productionskosten des Schwefels, welcher durch Destillation abgeschieden wird, sind unseres Wissens außer den Mittheilungen von C. Zerrenner über die Werke von Swoszowice (Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1862) keine speciellen Berechnungen veröffentlicht worden. Eine Vergleichung dieser Mittheilungen mit den obigen über die sicilianischen Werke zeigt die außerordentlich günstigen Verhältnisse der letzteren recht augenfällig.

In Swoszowice kostet die Gewinnung von je 100 Wiener Pfund oder 56 Kilogramm des schwefelhaltigen Mergels durchschnittlich $7\frac{1}{2}$ Silbergroschen. Dies berechnet sich für 100 Kilogramm auf 1,68 Franken oder für eine Cassa (3200 Kilogr.), welche in Sicilien 6,37 bis 12,75 Franken zu stehen kommt, auf 53,76 Franken. Man bringt 11 bis 14 % Schwefel aus, dessen Productionskosten sich im Durchschnitt auf 3 Thaler für 100 Pfund stellen. Hiernach kosten 100 Kilogramm Schwefel in Swoszowice 20,10 Franken, während die gleiche Menge in Sicilien beim Ausbringen von 10 % nur auf $4\frac{3}{4}$ Franken zu stehen kommt.

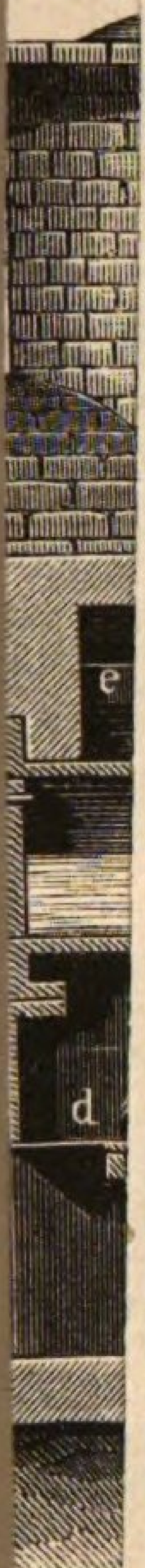
d. Reinigung des Schwefels.

Da der Rohschwefel nicht zu allen Anwendungen rein genug ist, so werden große Mengen desselben in besonderen Fabriken raffinirt.

Der Apparat, welcher bis vor Kurzem allgemein zu dieser Operation gebraucht wurde, ist vom Marseiller Fabrikanten Michel erfunden. Er besteht aus einem Kessel von Gußeisen, aus welchem der Schwefel abdestillirt wird, und aus einer gemauerten Kammer, in welcher sich derselbe Anfangs pulverförmig und später bei größerer Hitze tropfbar flüssig verdichtet.

Dieser Apparat ist in neuester Zeit wesentlich verbessert worden, indem man den Kessel durch zwei Cylinder von Gußeisen ersetzt und einen Vorwärmer angebracht hat, welcher von der abziehenden Feuerluft geheizt wird. In letzterem schmilzt der Schwefel und wird dann, durch Decantation von mechanischen Verunreinigungen befreit, in die Cylinder abgelassen. Fig. 6 und 7 stellen die Einrichtung in $\frac{1}{50}$ der wirklichen Größe dar. Die Cylinder a haben 1,5 Meter Länge und 0,5 Meter Durchmesser. Sie sind vorn durch Scheiben c geschlossen. Am andern Ende sind sie mit Verlängerungsstücken b versehen, welche in Form eines Schwanenhalses gekrümmt aufsteigen. Die Heizung geschieht mit beliebigem Brennmaterial auf dem Rost d. Die Flamme hüllt die Cylinder rings herum ein, zieht dann durch den Canal e zum Vorwärmkessel f ab, bringt den darin befindlichen Schwefel ins Schmelzen und entweicht durch den Schornstein g.

Fig. 6 zeigt diesen Vorwärmkessel auf einer Seite der Mittellinie im Durchschnitt und auf der anderen Seite derselben vom Mauerwerk verdeckt. In geringer Höhe über dem Boden von f ist das von einem Hahn geschlossene Rohr h angebracht, durch welches man den Schwefel, mit Hülfe des beweglichen


e
d

Rohres *i*, in die Cylinder abfließen läßt. Die Verlängerungsstücke der letzteren münden mit ihrem obern Ende an der innern Seitenwand der gewölbten Verdichtungskammer *k* aus. Diese ist von hart gebrannten Thonsteinen und feinem guten Kalkmörtel erbaut. Durch eiserne Schieber *l* kann man die Communication zwischen Kammer und Cylindern unterbrechen, wenn man nur mit einem der letzteren arbeiten will. Die Kammer hat gewöhnlich 6 Meter Länge, 4 Meter Weite und 3,5 Meter Höhe im Lichten. Diese Dimensionen können übrigens ohne Nachtheil verändert werden, insofern der Cubikinhalt dadurch keine bedeutende Modification erleidet. An einer Seite der Kammer ist die Eingangsöffnung *m* angebracht, welche während der Operation durch eine Thür von Eisenblech, oder durch lose eingesetzte Mauerung geschlossen wird. Ferner befindet sich oben im Gewölbe eine kleinere, mit der eisernen Scheibe *n* bedeckte Oeffnung. Diese Scheibe wird in der Weise balancirt, daß sie sich schon bei kleinem Uebergewicht des innern Druckes hebt. Sie dient als Sicherheitsventil, wenn Betriebsstörungen, wie Entzündung oder zu heftige Entwickelung des Schwefeldampfes, eintreten. In der Seitenwand, welche den Cylindern gegenüber steht, befindet sich am Boden die dicht eingesetzte, aus Eisen gegossene Platte *o*, in der eine Oeffnung für den Abfluß des Schwefels angebracht ist. Die conische Eisenstange *p* dient zum vollständigen oder theilweisen Verschließen dieser Oeffnung. Der Kessel *q* ist zur Aufnahme des abfließenden Schwefels bestimmt, welcher wenn nöthig mit Hülfe eines schwachen Feuers flüssig erhalten werden kann.

Die beschriebene Einrichtung hat den Fehler, daß die Fugen zwischen den einzelnen Theilen der Cylinder leicht undicht werden, wodurch Verlust von Schwefel entsteht. Dies wird bei folgendem Apparat vermieden, den sich Dujardin im Jahre 1854 in Belgien patentiren ließ und bei welchem die Cylinder durch eine linsenförmige, aus einem Stück gegossene Retorte von Eisen ersetzt sind. Derselbe ist in der Raffinerie von De Wyndt u. Comp. zu Merxem bei Antwerpen mit gutem Erfolg in Anwendung. Nach Mittheilungen von Chandelon reinigt man daselbst mit 8 Destilliröfen jährlich 1,500,000 Kilogramm Schwefel. Fig. 8 (a. f. S.) ist ein senkrechter Durchschnitt der neuen Einrichtung auf der Linie *lm*, welcher oben auf *no* zurückspringt, Fig. 9 der Grundriß derselben und Fig. 10 (a. S. 25) ein senkrechter Durchschnitt auf der Linie *pq*, im Maßstab von $^1/_{50}$ der wirklichen Größe.

Der ovale gußeiserne Schmelzkessel *A* wird für jede Operation mit 600 Kilogramm rohem Schwefel beschickt, welche man beim Verbrauch von etwa 85 Kilogramm guter Steinkohlen in 4 Stunden abdestilliren kann. Beim Beginn jeder neuen Operation öffnet man das Ventil *b*, um den geschmolzenen Schwefel sammt seinen Unreinigkeiten aus dem Kessel *A* durch das Rohr *a* in die Retorte *B* abfließen zu lassen, welche vom Feuerheerd *C* aus geheizt wird. Die Flamme streicht zuerst über die Retorte hinweg, dann unter derselben rückläufig nach den Canälen *c*, und durch diese unter den Schmelzkessel *A*. Von da zieht sie nach dem Schornstein ab. In den Hals *d* der Retorte ist das Rohr *D* dicht eingekittet. Dasselbe führt den gasförmigen Schwefel in die Verdichtungskammer, in deren Seitenmauer *E* es eingesetzt ist. Nach derselben hin erweitert sich das Rohr ärmelförmig. Es ist mit einer Klappe *e* versehen, welche beim Oeffnen des Retortenhalses *f* geschlossen wird,

um zu verhindern, daß Luft in die Verdichtungskammer gelangt. Man öffnet die Retorte nöthigen Falls nach Beendigung einer jeden Destillation, um die zurückge-

Fig. 8.

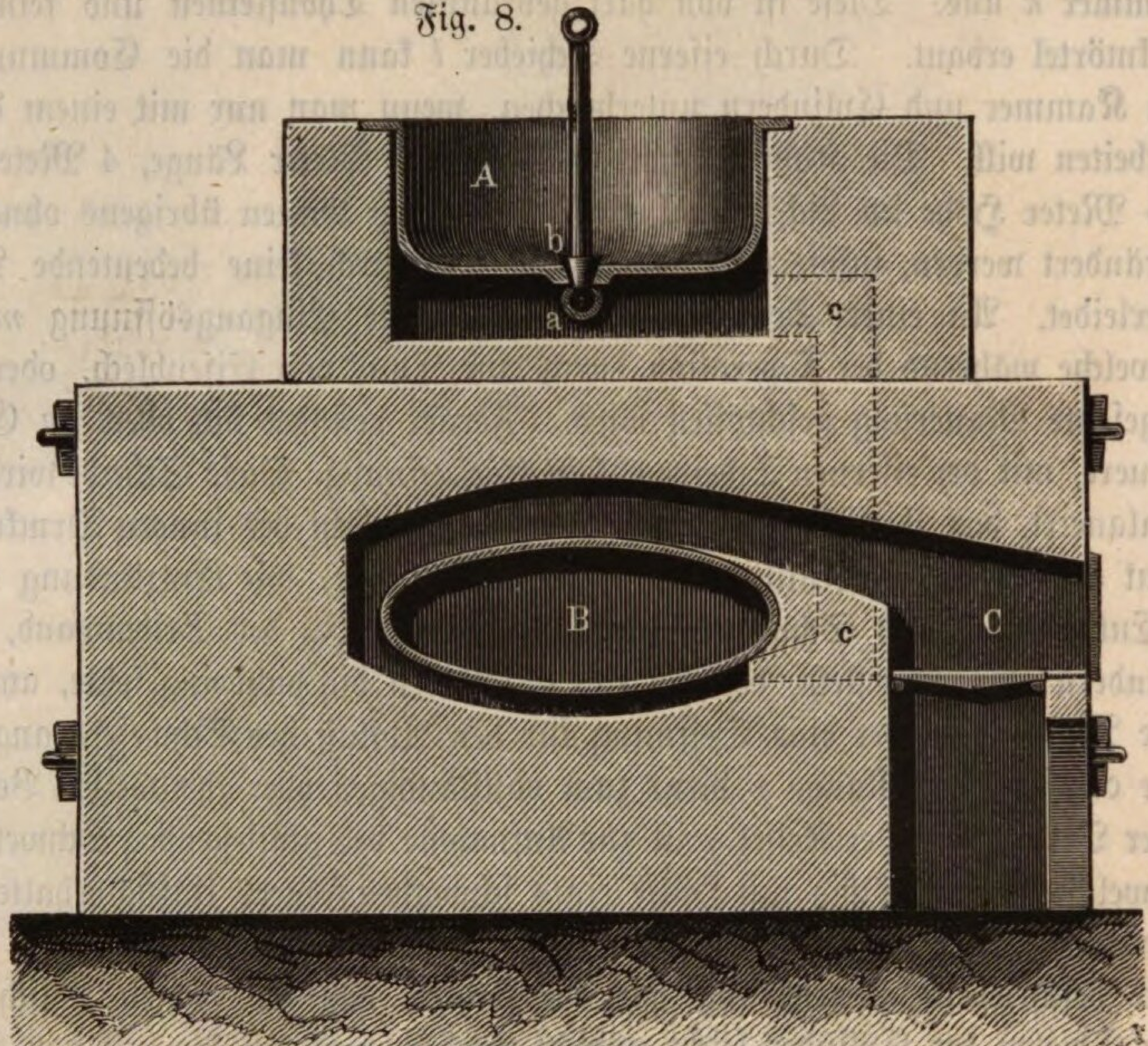
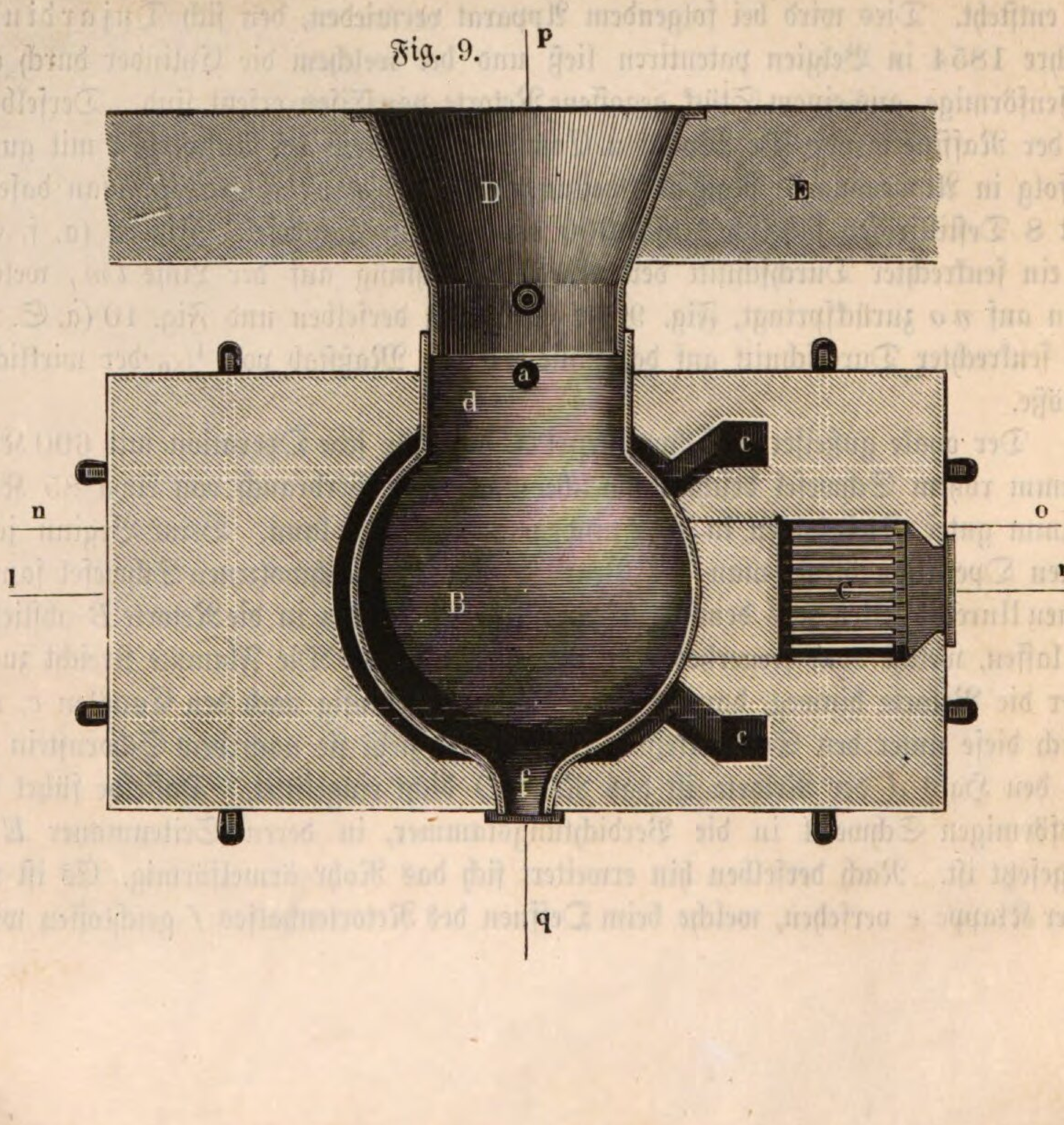
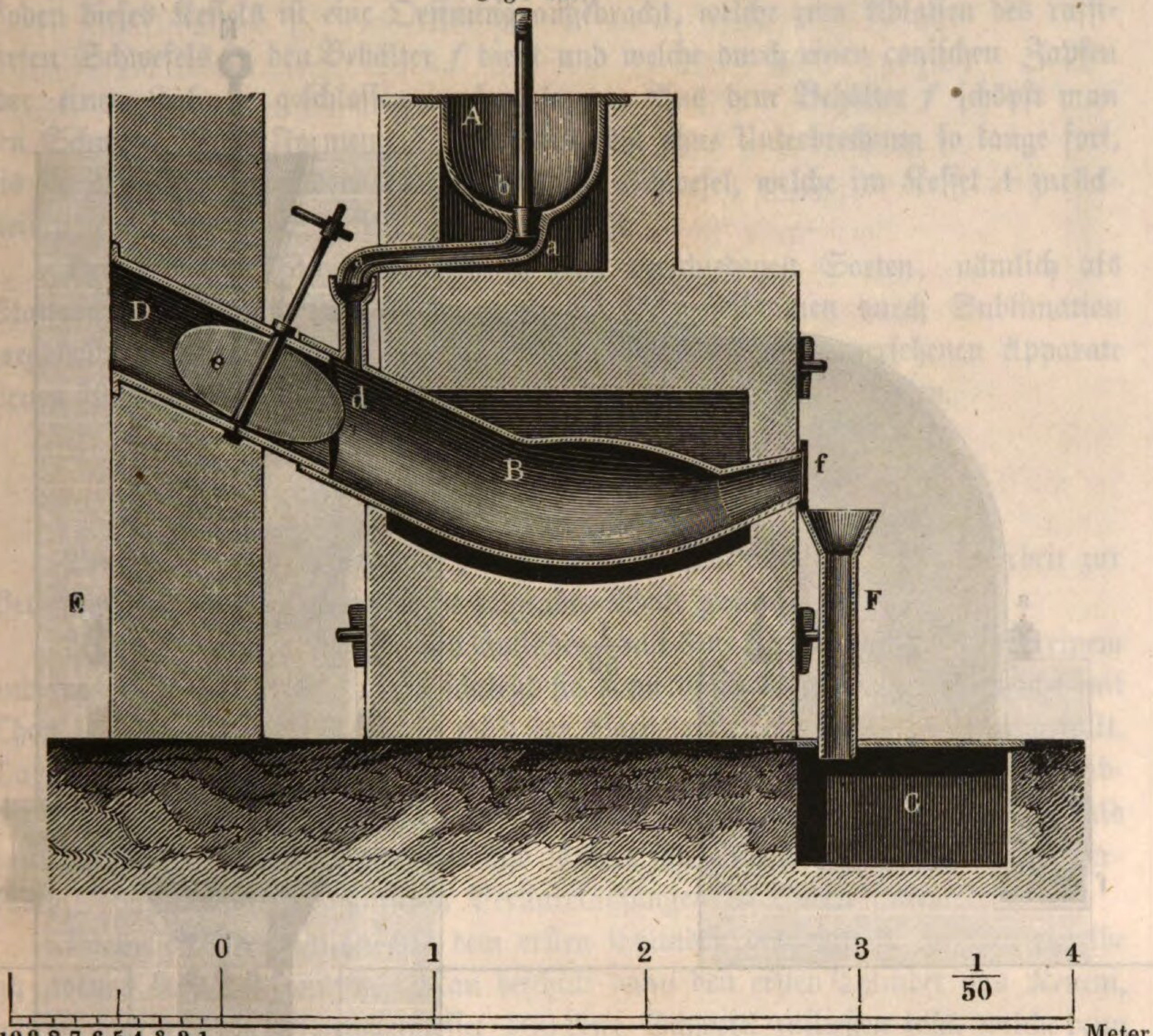


Fig. 9.



bliebenen Unreinigkeiten herauszuziehen, welche man durch das Rohr *F* in den Behälter *G* fallen läßt. Da sie vollkommen von Schwefel frei sind, und da beim

Fig. 10.



geringen Rauminhalt der Retorte während der Reinigung nur wenig Luft in dieselbe gelangen kann, so ist der Schwefelverlust sehr klein. In der Fabrik von De Wyndt u. Co. erhielt man aus 1,464,065 Kilogramm rohem Schwefel mit einem mittleren Gehalt von 1,5 % fremden Körpern

463206 Kilogramm Schwefelblumen und
968122 „ Stangenschwefel,

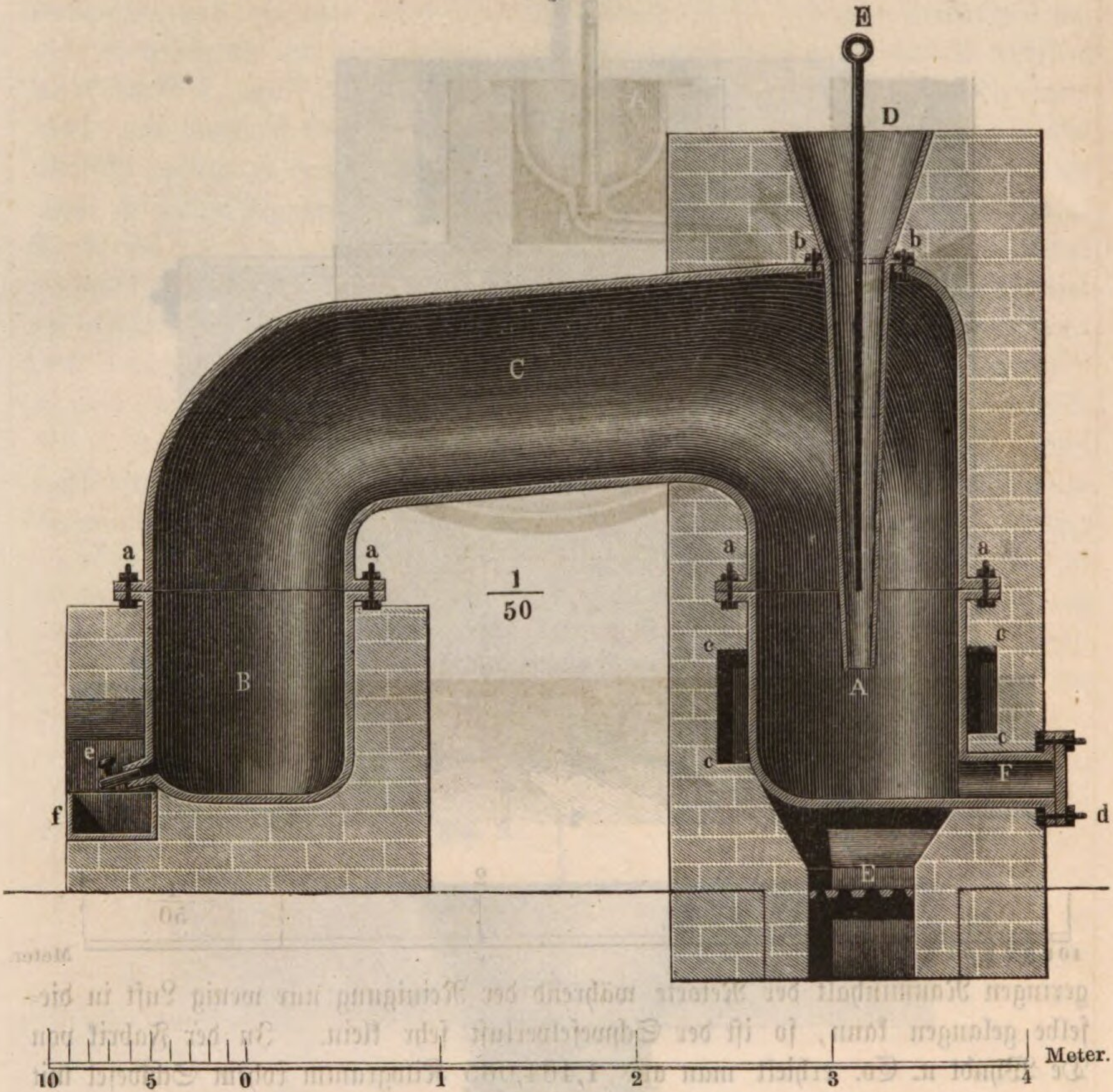
zusammen 1,431,328 Kilogramm gereinigten Schwefel.

Die Differenz betrug also 32737 Kilogramm oder 2,23 % der verbrauchten Menge. Daraus ergiebt sich nach Abzug der 1,5 % Unreinigkeiten ein wirklicher Verlust von nur 0,73 % Schwefel.

Seit kurzer Zeit wird in deutschen Fabriken ein Apparat ohne gemauerte Verdichtungskammer angewendet, welcher durch Fig. 11 (a. f. S.) in $^1/_{50}$ der wirklichen Größe dargestellt ist. Er besteht aus zwei gußeisernen Kesseln *A* und *B* von etwa 1 Meter Durchmesser, welche durch ein an beiden Enden knieförmig gebogenes Rohr *C* mit einander verbunden sind. Die Vereinigung wird vermittelst der Schrauben *a* und durch Verstreichung der Fugen mit Kitt luftdicht hergestellt. Durch den gußeisernen Trichter *D* bringt man den zur Raffination bestimmten

Rohschwefel in den Kessel *A* ein. Das Rohr des Trichters reicht so weit herab, daß es durch den geschmolzenen Schwefel gesperrt wird. Eine Eisenstange *E* dient

Fig. 11.



zum Aufräumen, wenn sich der Schwefel darin festsetzt. Um die im Knierohr *C* zur Aufnahme des Trichters angebrachte Oeffnung luftdicht zu schließen, ist jener mit einem Kranz versehen, welcher vermittelst der Schrauben *b* fest auf den Rand gedrückt wird, nachdem die Fuge mit Kitt verstrichen. Am Boden des Kessels *A* befindet sich ein Rohransatz *F*, durch welchen die sich ansammelnden fremden Körper herausgeschafft werden. Dessen Oeffnung ist während der Operation mit einer Scheibe dicht geschlossen, welche vermittelst der Schrauben *d* befestigt wird. Der Herd *E* dient zur Heizung des Kessels *A*, den die Flamme im Canal *c* umkreist, bevor sie nach dem Schornstein abzieht. Der Schwefel, welcher aus *A* abdestillirt, verdichtet sich im Verbindungsrohr *C* und sammelt sich tropfbar flüssig im Kessel *B* an. Ein Theil des Rohres *C* ist mit Mauerung umgeben, um die Abkühlung an den Stellen zu vermeiden, an welchen verdichteter Schwefel wieder in den Kessel *A* zurückfließen würde. Weiter nach dem Kessel *B* zu bleibt dagegen das Verbin=

dungsrohr frei, so daß dessen Abkühlung und also die Condensation des Schwefels nicht verhindert wird. Der Kessel B ist wieder mit Mauerung umgeben, um zu vermeiden, daß sich der Schwefel in demselben bis zur Erstarrung abkühlt. Am Boden dieses Kessels ist eine Oeffnung angebracht, welche zum Ablassen des raffinirten Schwefels in den Behälter f dient und welche durch einen conischen Zapfen oder einen Hahn e geschlossen werden kann. Aus dem Behälter f schöpft man den Schwefel in die Formen. Der Betrieb geht ohne Unterbrechung so lange fort, bis die Menge der fremden Körper aus dem Schwefel, welche im Kessel A zurückbleiben, eine Entleerung desselben nöthig macht.

Der raffinirte Schwefel wird in zwei verschiedenen Sorten, nämlich als Stangenschwefel durch Destillation, und als Schwefelblumen durch Sublimation dargestellt. Die mit einer gemauerten Verdichtungskammer versehenen Apparate dienen für beide Operationen, welche wir jetzt näher betrachten wollen.

a. Reinigung durch Destillation (Stangenschwefel).

Bei der durch Fig. 6 und 7 dargestellten Einrichtung wird die Arbeit zur Bereitung von Stangenschwefel in folgender Weise geregelt.

Man beschickt jeden der beiden Cylinder a mit 300 Kilogramm möglichst reinem und trockenem Rohschwefel, und schließt sie dann durch die Scheiben c, welche mit Thon lutirt werden. Gleichzeitig wird der Vorwärmkessel mit Schwefel angefüllt. Darauf feuert man einen der Cylinder, und sobald dessen Inhalt zur Hälfte abdestillirt ist, auch den andern. Der Schwefel im Vorwärmkessel schmilzt bald nachdem die Heizung begonnen hat und läutert sich, indem sein Wassergehalt verdampft, während die mechanischen Verunreinigungen zu Boden sinken.

Wenn die Destillation aus dem ersten Cylinder beendigt ist, so hat dieselbe im zweiten bereits begonnen. Man beschickt dann den ersten Cylinder von Neuem, indem man aus dem Vorwärmkessel 160 Liter Schwefel zufließen läßt, welche beim specifischen Gewicht von 1,9 ungefähr 300 Kilogramm wiegen. Nachdem dies geschehen, wird der Hahn h geschlossen, das bewegliche Rohr i entfernt, und die Oeffnung der Scheibe c, in welche dasselbe eingesteckt war, mit Thon verstopft. Der Vorwärmkessel wird alsbald wieder mit neuem Schwefel angefüllt.

Jede Destillation dauert ungefähr 8 Stunden, und alle 4 Stunden wird einer der beiden Cylinder frisch gefüllt, weil deren Beschickung abwechselnd vorgenommen wird. In je 24 Stunden werden also aus beiden Cylindern zusammen 6 Destillationen gemacht und dadurch 1800 Kilogramm Schwefel raffinirt. Hierbei erhält sich die Temperatur in der Kammer über dem Schmelzpunkt des Schwefels, so daß derselbe flüssig bleibt. Wenn er am Boden der Kammer, welcher nach der Ausflußöffnung zu geneigt ist, die Höhe von 12 bis 18 Centimeter erreicht hat, so läßt man ihn in den Kessel q so rasch abfließen, daß der Arbeiter mit dem Füllen der Formen folgen kann.

Dicht beim Kessel q ist der Kübel r aufgestellt, welcher — wie der Horizontaldurchschnitt s zeigt — in mehrere Abtheilungen getheilt ist. Er dient zur Aufnahme der Formen, die vermittelst eines eisernen Löffels mit Schwefel gefüllt worden sind. Der Kübel ist um seine Achse drehbar, damit die zu besetzende Ab-

theilung möglichst nahe an den Kessel gebracht werden kann. Er enthält Wasser zur Beschleunigung der Abkühlung des Schwefels.

Fig. 12.



$\frac{1}{25}$

Die Formen sind aus Holz angefertigt. Deren Einrichtung ist aus Fig. 12 zu ersehen, welche Durchschnitte in $^1/_{25}$ der wirklichen Größe darstellt. Ihre Höhlung ist conisch, um die Herausnahme des Schwefels zu erleichtern. Sie wird vor dem Füllen durch den Conus *v* geschlossen, welchen man beim Leeren durch leichtes Aufstoßen in die Höhe treibt. Das Holzgestell *x*, Fig. 7, dient zur Ablegung der Schwefelstangen.

Vorstehende Methode des Formens hat den Nachtheil, daß sich die conischen Schwefelstangen nicht gut verpacken lassen. Dieser Uebelstand ist bei dem folgenden Verfahren beseitigt, welches seit Kurzem Anwendung gefunden hat. Dasselbe gewährt noch einen weiteren Vortheil, indem dabei eine größere Anzahl von Schwefelstangen auf einmal gegossen wird. Die Einrichtung der Formen ist in $^1/_{25}$ der wirklichen Größe durch Fig. 13 im Verticaldurchschnitt auf der Linie *a b* und durch Fig. 14 im Grundriß dargestellt. Die hohlen Räume *d*, welche dem Schwefel seine Gestalt geben, sind vollkommen cylindrisch. Deren Achse fällt genau in die Berührungsfläche von je zwei aus hartem Holz angefertigten Blöcken *c* und *c'*, *c'* und *c''* u. s. w. Jede Höhlung ist also halb in den einen und halb in den anderen Block eingegraben und wird durch deren Vereinigung ergänzt. Wenn gegossen werden soll, so stellt man die Blöcke in dem hölzernen Kasten *e e e e*, in welchen sie genau passen, zusammen. Die vordere Seitenwand *f* dieses Kastens ist nicht befestigt. Sie wird eingesetzt, nachdem die Blöcke gestellt sind, dann mit Hülfe der Schraube *g* und des eisernen Rahmens *f f f f* fest angepreßt. Dadurch werden die Blöcke, deren Berührungsflächen genau bearbeitet sein müssen, so dicht an einander gedrückt, daß sie mit dem Kasten gleichsam ein Stück bilden, welches nur die zur Aufnahme des Schwefels bestimmten hohlen Räume hat. Die Seitenwände des Kastens ragen etwas über die gemeinsame Oberfläche der

Fig. 13.

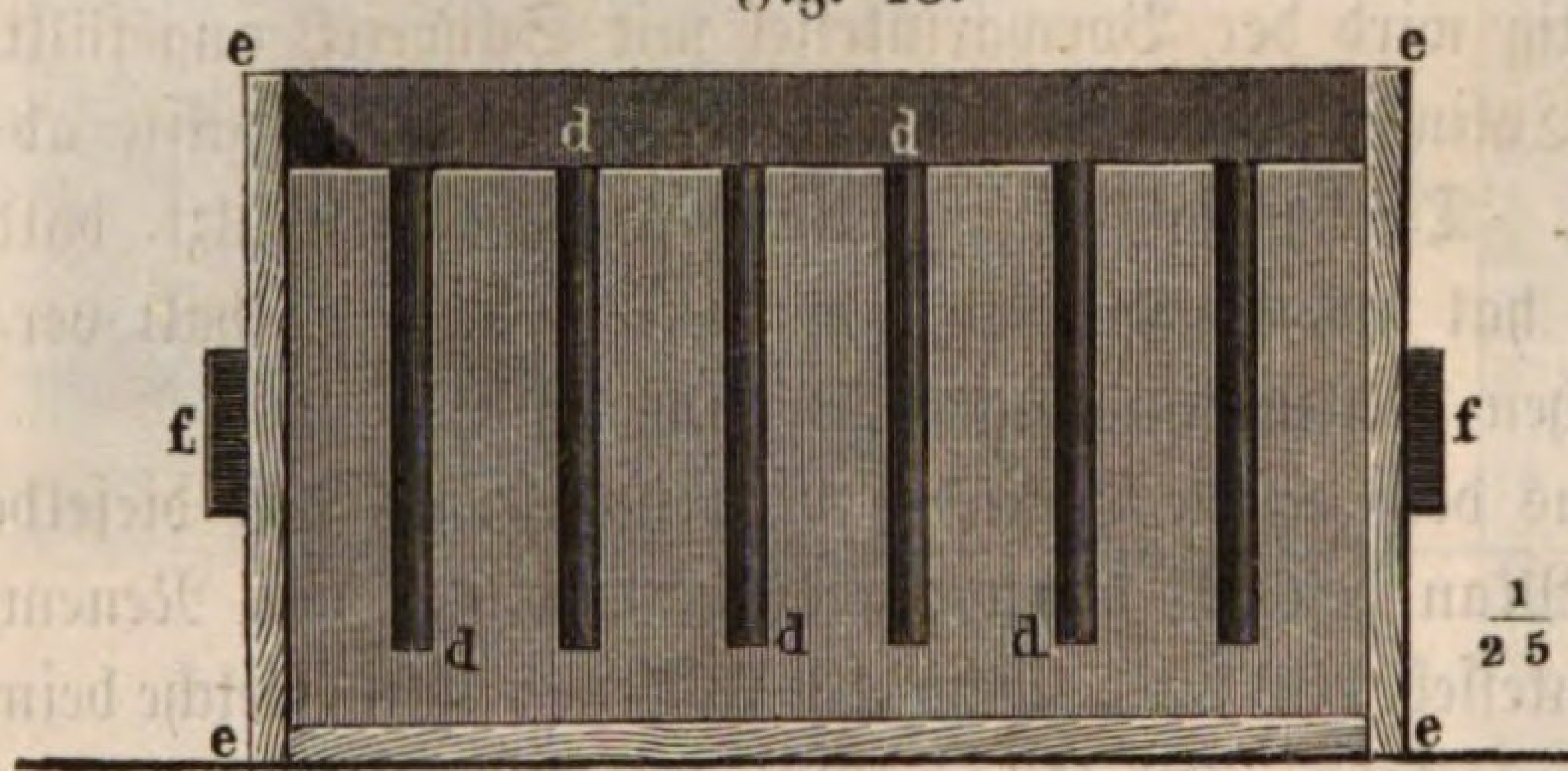
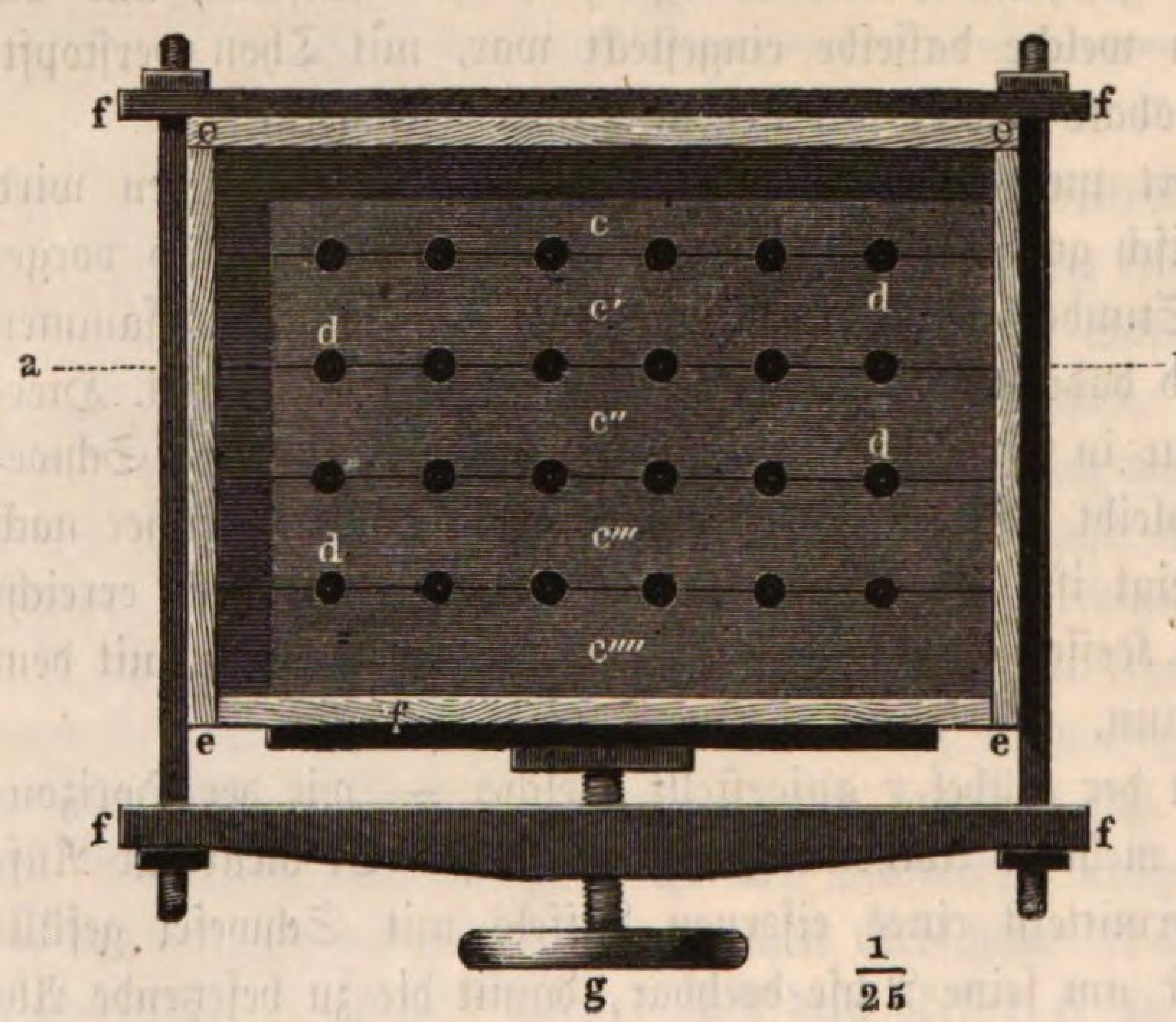


Fig. 14.



Blöcke empor, so daß sie ein Bassin bilden, in welches der zu formende Schwefel gegossen wird. Wo die Fugen des Apparates nicht ganz dicht sind, kann leicht durch Verstreichen mit Kitt nachgeholfen werden.

Um den Schwefel nach dem Erkalten herauszunehmen, dreht man die Schraube *g* zurück und schiebt die Blöcke auseinander.

Wenn die auf solche Weise dargestellten cylindrischen Schwefelstangen die Länge erhalten, welche der Weite der Fässer oder Kisten, in denen sie versendet werden, genau entspricht, so lassen sie sich so dicht und fest einlegen, daß sie beim weitesten Transport nicht brechen.

β. Reinigung durch Sublimation (Schwefelblumen).

Zur Darstellung von Schwefelblumen ist es nöthig, die Temperatur der Verdichtungskammer unter dem Schmelzpunkt des Schwefels zu erhalten. Derselbe schlägt sich dann als feines Pulver nieder. Um dieses Resultat in der durch Fig. 6 und 7 dargestellten Einrichtung zu erzielen, vermindert man die Zahl der täglichen Sublimationen bis auf zwei von je 150 Kilogramm, so daß nur 300 Kilogramm Schwefel in je 24 Stunden verarbeitet werden. Sobald sich die Schwefelblumen am Boden der Kammer in einer Schicht von 0,5 bis 0,6 Meter Höhe angesammelt haben, werden sie mit Hülfe einer Schaufel durch die Thüröffnung herausgenommen.

Zur Versendung werden die Schwefelblumen in Kisten oder Fässer, welche innen mit Papier bekleidet sind, oder in dichte Säcke verpackt.

e. Reinigungskosten.

Da in einer gleichen Zeitdauer mit demselben Apparat weit mehr Stangenschwefel als Schwefelblumen dargestellt werden kann, so sind die Productionskosten des ersteren ansehnlich geringer als die der letzteren.

Wir theilen sie in folgender Zusammenstellung so mit, wie sie Payen für die Raffinerien von Marseille angiebt. Die Rechnung ist für das Quantum gestellt, welches täglich im oben beschriebenen Apparat Fig. 6 und 7 producirt werden kann.

α. Stangenschwefel.

1800 Kilogr. Rohschwefel zu 15 Frc. für 100 Kilogr. kosten	270	Frc. —	Cent.
Brennmaterial	30	„ —	„
Arbeitslohn	10	„ —	„
Generalunkosten, Zinsen, Abnutzung . . .	13	„ —	„
Verpackung	12	„ —	„
Summa	335	Frc. —	Cent.
Davon geht ab für 129 Kilogr. Rückstände zu 6 Frc. für 100 Kilogr.	7	„ 74	„
Das Product von 1600 Kilogr. Stangenschwefel kostet	327	Frc. 26	Cent.
100 „ „ kosten	20	„ 45	„

β. Schwefelblumen.

300 Kilogr. Rohschwefel zu 15 Frc. für 100 Kilogr. kosten	45 Frc.	—	Cent.
Brennmaterial	10 „	—	„
Arbeitslohn	3 „	—	„
Generalunkosten, Zinsen, Abnutzung	8 „	—	„
Verpackung	2 „	—	„
Summa	68 Frc.	—	„
Davon geht ab für 21 Kilogr. Rückstände zu 6 Frc. für 100 Kilogr.	1 „	26	„
Das Product von 266 Kilogr. Schwefelblumen kostet	66 Frc.	74	„
100 „ „ kosten	25 „	10	„

5. Verbrauch.

Der Schwefel findet mannigfaltige Anwendungen und bildet ein Material für viele der wichtigsten Industriezweige. Sehr große Mengen desselben werden zur Darstellung von Schwefelsäure verbraucht. Er dient zur Bereitung von schwefliger Säure bei Bleichprocessen, von schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen, zur Schwefelung der Weinfässer und des Hopfens, zur Pulverfabrikation, Feuerwerkerei, zur Darstellung von Zündwaaren und von Schwefelkohlenstoff, zur Bereitung von Musivgold, Zinnober, Ultramarin und von Schwefelkupfer für die Kupfervitriolfabrikation, zur Darstellung von vulkanisirtem und hornisirtem Kautschuk. Schwefelblumen und Schwefelmilch werden zu medicinischem Gebrauch verwendet. Mit Eisenfeile und Salmiak geben die Schwefelblumen einen guten Kitt für eiserne Apparate. Vor Kurzem hat Simon vorgeschlagen, durch Zusammenschmelzen von 19 Theilen Schwefel und 42 Theilen Glaspulver ein Material zum Ersatz der Bleiplatten für Apparate chemischer Fabriken darzustellen, welches er Zeiodelit nennt. Seit einigen Jahren verbraucht man große Mengen von Schwefel zur Bekämpfung der Traubenkrankheit. Er wird zu diesem Zwecke in feingepulvertem Zustande mehrmals während der Vegetationsperiode vermittelst einer Blasevorrichtung auf die kranken Pflanzen gestäubt. Seine Wirksamkeit zur Zerstörung des Pilzes, welcher die Krankheit verursacht, beruht wahrscheinlich darauf, daß er bei gewöhnlicher Temperatur verdampft. Auch zum Löschen von Feuer kann der Schwefel dienen. Dabei wirkt er durch seine große Verwandtschaft zum Sauerstoff, welchen er rasch unter Bildung von schwefliger Säure consumirt.

Der Verbrauch des Schwefels hat sich sehr vergrößert. Frankreich consumirte nach Payen im Jahre 1820 nur 6,790,000, im Jahre 1852 aber 29,000,000 Kilogramm. Sicilien führte im Jahre 1830 nur 350000 Cantari (28,000,000 Kilogramm) Schwefel aus. Die große Zunahme seiner Production ist aus der folgenden in Palermo veröffentlichten Tabelle ersichtlich.

Ausfuhr von Schwefel aus Sicilien nach	im Jahre 1855	1856	1857	1858	1859
	Cantari.	Cantari.	Cantari.	Cantari.	Cantari.
Oesterreich	13512	21415	8904	12800	17409
Preußen	—	6315	10252	21189	24694
Deutschland	63506	54956	29390	77600	57169
Großbritannien	698178	868968	767704	837510	859214
Frankreich	371107	671893	734331	465700	744600
Belgien	11264	15057	9280	18935	9690
Dänemark	—	—	9150	5176	10334
Griechenland	2000	30898	11912	21990	15470
Jonische Inseln	1900	4854	1530	6573	12858
Malta	3591	2015	3257	1808	1600
Neapel (Festland)	9162	26114	37647	69736	106336
Norwegen	3000	—	9230	37154	4136
Schweden	—	—	—	—	5550
Rußland	—	51840	29496	8284	37550
Holland	63571	62572	72085	70196	85177
Portugal	—	2500	2200	4692	—
Spanien	—	—	—	—	6842
Sardinien	3837	3334	2646	11025	12594
Toskana	3200	2279	7810	7722	9810
Vereinigte Staaten	35464	96814	100150	130068	153504
Türkei	—	5581	—	1717	1525
Gesammtausfuhr Cantari	1283292	1927405	1846974	1809875	2176062

Anmerkung. 1 Cantaro ist fast genau 79,5 Kilogramm oder 1,59 Zoll-Centner, wird aber auf den Schwefelwerken gewöhnlich zu 80 Kilogramm oder 1,6 Zoll-Centner gerechnet, weil man dort etwas Uebergewicht giebt.

Wir müssen bemerken, daß die obigen Mengen nicht den Verbrauch der einzelnen Länder repräsentiren, weil von verschiedenen, besonders von französischen und englischen Seehäfen aus, ein bedeutender Zwischenhandel mit Schwefel getrieben wird.

Nach dem Bericht der Commission für die italienische Ausstellung vom Jahre 1861 soll die jährliche Schwefelproduction Italiens bis auf 300000 Tonnen oder mehr als $3^1/_2$ Million Cantari, im Werth von ungefähr 30 Millionen Franken, gestiegen sein. Davon lieferten die Werke der Romagna, deren Production jetzt fortwährend zunimmt, 8000 Tonnen.

Oesterreich producirte im Jahre 1858 nur 29000 und Preußen im Jahre 1861 nicht mehr als 2207 Zollcentner Schwefel.

Ueber die Production anderer Länder sind uns keine genauen Angaben bekannt. Im Verhältniß zur sicilianischen ist sie ohne Bedeutung.

6. Qualität.

Wir haben oben gesehen, daß der Schwefel der Verschiedenheit seiner Anwendung gemäß in verschiedenen Sorten dargestellt wird. Er kommt

1. als Rohschwefel,
2. als raffinirter Schwefel und
3. als Schwefelmilch

im Handel vor.

1. Der Rohschwefel ist gewöhnlich in große Brode oder Blöcke geformt, die sich aber beim Transport zu kleinen Stücken und Pulver zerbröckeln. Zuweilen stellt man ihn in Stangen dar, um durch die täuschende, dem raffinirten Schwefel nachgeahmte Form höhere Preise zu erzielen. Seine Qualität und sein Handelswerth wird von verschiedenen Verunreinigungen modificirt, welche entweder nur durch ihre unnütze Masse oder auch durch ihre Wirkung beim Gebrauch nachtheilig sind.

Zu ersteren gehören, außer der Feuchtigkeit, die Theilchen des Nebengesteins, welche bei der Abscheidung des Schwefels durch Schmelzung oder durch Destillation mechanisch in das Product übergeführt werden.

Die Bestandtheile der Gesteine, in denen der Schwefel gediegen vorkommt, sind bei den wichtigsten Anwendungen desselben unschädlich.

Der sicilianische Rohschwefel ist durch $1/2$ bis 3 % seines Nebengesteins verunreinigt. Man unterscheidet erste, zweite und dritte Sorte, zwischen denen Preisdifferenzen von etwa $1/2$ Tari (0,212 Frc.) per Cantaro (1,6 Zoll-Centner) stattfinden, und deren Classification nur auf das äußere Ansehen gegründet wird. Die erste Sorte ist glänzend und rein gelb, die zweite weniger glänzend und rein, die dritte Sorte endlich ist matt und graulich gelb. Das Product aus bituminösem Gestein hat eine sehr unreine Farbe. Zuweilen werden die einzelnen Sorten wieder abgetheilt und durch die Prädicate: beste, gute und gewöhnliche, unterschieden.

Für den Käufer ist es rathsam, zur Ermittelung des Werthes die Menge von Asche, welche der Schwefel liefert, zu bestimmen. Auch den Feuchtigkeitsgehalt muß man beobachten, weil die Waare nicht selten beim Transport benetzt wird, um durch betrügerische Vermehrung des Gewichts eine höhere Fracht zu erzielen.

Von den fremden Körpern, welche beim Gebrauch des Schwefels direct nachtheilig wirken, ist Arsen am schädlichsten. Es findet sich häufig als Schwefelarsen in dem Schwefel, der aus seinen Verbindungen mit Metallen gewonnen ist, und macht denselben zu vielen Zwecken unbrauchbar. Es färbt ihn tiefer gelb und ist durch Digestion mit wässerigem Ammoniak, welches auf reinen Schwefel nicht wirkt, aufzufinden. Das Schwefelarsen wird dadurch ausgezogen; es bildet beim Versetzen der Lösung mit Säure einen gelben Niederschlag und bleibt beim Verdampfen derselben zurück.

Schwefel, welcher aus Schwefelmetallen oder aus vulkanischen Gesteinen ge-

wonnen ist, enthält zuweilen kleine Mengen von Selen. Wegen der Seltenheit und der geringen Schädlichkeit dieser Verunreinigung wird dieselbe in der Technik gewöhnlich unbeachtet gelassen. Man findet sie durch Kochen des Schwefels mit Kalilauge. Aus der so erhaltenen Lösung setzt sich nach längerer Einwirkung der Luft das Selen ab. Wenn man Schwefel, welcher Selen enthält, mit einer Lösung von Cyankalium kocht und die erhaltene Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, so entsteht eine röthliche Trübung. Erhebliche Mengen von Selen färben den Schwefel orange.

Auch organische Substanzen finden sich manchmal im Schwefel. Man erkennt sie leicht dadurch, daß beim Erhitzen im Glasröhrchen ein kohliger Rückstand bleibt.

2. Der **raffinirte** Schwefel kommt, wie wir oben gesehen haben, als Stangenschwefel und als Schwefelblumen vor.

Der **Stangenschwefel** ist fast chemisch rein und also zu allen Zwecken brauchbar, wenn er durch Destillation von Rohschwefel dargestellt wurde, welcher, wie der sicilianische, aus dem Kreidegebirge oder der Molassegruppe herstammt. Die Stangenform ist aber kein Kriterium für die Reinheit, weil sie an mehreren Orten auch dem nicht gereinigten Schwefel gegeben wird.

Der Stangenschwefel soll glänzend sein und eine rein hellgelbe Farbe besitzen. Er wird ebenso wie der Rohschwefel geprüft.

Die **Schwefelblumen** bilden ein feines, rein hellgelbes Pulver, und erscheinen nach **Fritzsche** unter dem Mikroskop als glatte Kügelchen von nicht krystallinischem Bruche. Dadurch sind sie leicht von gepulvertem Schwefel zu unterscheiden. Sie enthalten fast immer geringe Mengen von schwefliger Säure und von Schwefelsäure, welche durch Oxydation bei Berührung mit der Luft gebildet wurden. Vor der Anwendung als Medicament müssen sie durch Auswaschen mit warmem Wasser vollständig von diesen Säuren befreit werden, so daß sie Lackmuspapier nicht röthen und daß Chlorbarium keine Trübung im letzten Waschwasser hervorbringt. Ihr Gehalt an Schwefelarsen ist oft nicht unbedeutend.

3. Die **Schwefelmilch** ist ein erdiges graulich weißes Pulver. Sie enthält häufig Kalkerdesalze, welche bei der Verbrennung zurückbleiben.

II. Die Borsäure.

(Sedativsalz. Narkotisches Vitriolsalz.)

1. Chemische Constitution.

Die Borsäure besteht aus:

1 Aeq. Bor	. . . .	B	= 11 und
3 „ Sauerstoff	. . . .	3 O	= 24
1 Aeq. Borsäure	. . . .	BO_3	= 35

Sie enthält also in 100 Theilen 31,43 Bor und 68,57 Sauerstoff.

Die im Handel vorkommende Borsäure ist wasserhaltig. Sie besteht aus:

1 Aeq.	Borsäure	BO_3	= 35 und
3 „	Wasser	3HO	= 27
1 Aeq.	wasserhaltige Borsäure .	$BO_3 + 3HO$	= 62

Sie enthält also in 100 Theilen 56,45 Borsäure und 43,55 Wasser.

2. Eigenschaften.

Die wasserfreie Borsäure ist fest und bildet ein sprödes, hartes, sehr zusammenhaltendes, farbloses und durchsichtiges Glas von 1,83 specifischem Gewicht. Die wasserhaltige Borsäure, welche als Mineral vorkommt und dann nach ihrem Hauptfundorte beim Dorfe Sasso in Toscana Sassolin genannt wird, ist ebenfalls fest und hat die Härte 1. Sie fühlt sich fettig an. Ihr specifisches Gewicht ist 1,48. Sie ist weiß, etwas durchscheinend und perlmutterglänzend. Sie krystallisirt triklinoëdrisch und kommt gewöhnlich in dünnen Blättchen oder Schuppen vor. Die Borsäure schmeckt schwach bitterlich und ist geruchlos. Sie ist löslich in Wasser. Ein Theil krystallisirte Borsäure ($BO_3 + 3HO$) bedarf zur Auflösung bei 15° C. 25,6 Theile und bei 100° C. nur 2,9 Theile Wasser. Auch in Weingeist löst sich die Borsäure in ansehnlicher Menge. Die Lösung brennt mit schön grüner Flamme. Diese Eigenschaft dient zur Auffindung der Borsäure, welche außerdem dadurch zu erkennen ist, daß ihre Lösung gelbes Curcumapapier braun färbt. Die Bräunung tritt erst beim Trocknen des Papiers kräftig hervor. Mit Hülfe von blauem Lackmuspapier, welches durch Borsäure weinroth gefärbt wird, läßt sich ermitteln, ob die Reaction auf Curcuma von Borsäure oder von Alkalien herrührt. Wenn Borsäurelösung mit etwas anderer Säure vermischt ist, so färbt sie das Curcumapapier stärker braun, als in reinem Zustande. Bei Benutzung dieser Reaction muß man sich der Salzsäure bedienen, weil nach Leube verdünnte Schwefelsäure das Curcumapapier beim Trocknen ebenso färbt wie Borsäure. Die von letzterer hervorgebrachte Färbung wird durch Alkalien schwärzlich. Die Borsäure krystallisirt aus ihrer wässerigen Lösung in Blättchen, welche auf 1 Aeq. Säure 3 Aeq. Wasser enthalten. Bei 100° C. verlieren die Krystalle $^2/_3$ ihres Wassers, so daß die Verbindung $BO_3 + HO$ zurückbleibt. Dieses Hydrat verflüchtigt sich nach Schaffgotsch allmälig von selbst, wenn es der Temperatur von 100° C. ausgesetzt bleibt. Bei 160° C. entsteht eine gleichförmig geschmolzene glasige Masse, welche nur 1 Aeq. Wasser auf 2 Aeq. Borsäure enthält. In noch höherer Temperatur entweicht das Wasser unter starkem Aufblähen vollständig und es bleibt wasserfreie Borsäure zurück, die in Rothglühhitze schmilzt und sich zu Faden ausziehen läßt. Isolirt ist dieselbe höchst feuerbeständig, indem sie nur in der stärksten Hitze des Porzellanofens langsam verdampft. Mit anderen Dämpfen verflüchtigt sich dagegen die Borsäure leicht, so daß beim Abdampfen ihrer Lösung und beim Entwässern ihrer Krystalle erheblicher Verlust stattfindet. Sie entweicht aus ihrer Lösung in Wasser auch bei deren Verdunstung in Temperaturen, welche weit unter dem Siedepunkt liegen. G. Bischof hat diesen Vorgang bei 50° R. beobachtet. Er findet wahrscheinlich nur dann Statt, wenn die verdampfende Lösung einen ge-

wissen, für verschiedene Temperaturen wechselnden Grad der Concentration überschritten hat. Je stärker die Lösung ist, um so mehr Borsäure wird sich bei der Verdampfung derselben unter übrigens gleichen Umständen verflüchtigen.

Wenn Wasserdämpfe, welche Borsäure enthalten, durch Wasser geleitet werden, so nimmt dieses in der ersten Zeit die Säure selbst dann auf, wenn es siedend ist und die Dämpfe unverdichtet durchläßt. Nachdem aber das Wasser eine geringe Menge — nach Larderel höchstens 2 % — Borsäure aufgenommen hat, geben die ferner durchströmenden Dämpfe keine solche mehr ab, sondern entweichen mit ihrem ursprünglichen Gehalt. Genaue Untersuchungen sind über dieses Verhalten noch nicht angestellt worden; es läßt sich aber nach Vorstehendem erwarten, daß Lösungen, welche über 2 % Borsäure enthalten, den Ueberschuß an hindurchstreichende Wasserdämpfe abgeben. Die Lösung muß dadurch auch dann verdünnt werden, wenn sich nicht die geringste Menge der hindurchgeleiteten Dämpfe condensirt.

Unter Umständen, die nicht näher ermittelt sind, setzen Wasserdämpfe, welche Borsäure enthalten, einen Theil derselben an festen Körpern, mit denen sie in Berührung kommen, ab — so z. B. am Papier, mit welchem man verdampfende Lösung von Borsäure bedeckt. Die auf solche Weise gewonnene feste Säure enthält ebenso viel Wasser und hat dieselben Eigenschaften wie die aus wässeriger Lösung krystallisirte.

Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure, zersetzt aber dennoch, in Folge ihrer Feuerbeständigkeit, die Verbindungen aller flüchtigen Säuren in der Glühhitze. Sie macht fast alle Körper, mit denen sie sich vereinigt, schmelzbar. Ihre Verbindungen sind weit leichtflüssiger, als die entsprechenden Verbindungen der Kieselsäure.

3. Vorkommen.

Die Borsäure wurde im Jahre 1702 von Homberg im Borax entdeckt. Sie kommt sowohl frei, als auch in Verbindungen in der Natur vor.

Zwischen Volterra und Massa marittima in Toscana liegt ein Landstrich von etwa 20 Kilometer Länge und eben so viel Breite, in welchem an vielen Punkten, in der Nähe von Durchbrüchen plutonischer Gesteine, große Mengen von Wasserdämpfen aus Spalten und Klüften des Bodens hervorströmen und ungeheure Wolken bilden, wenn die Atmosphäre feucht und kühl ist. Diese Dämpfe, welche Soffionen (soffioni) genannt werden, haben nach Larderel eine Temperatur von 120° C. und sind vor ihrem Austritt aus dem Boden stark gespannt. Wo sie aus Vertiefungen strömen, in denen Wasser angesammelt ist, da schleudern sie dasselbe mit Schlamm vermischt hoch empor. Solche, von Dämpfen durchströmte, natürliche oder künstliche Wasseransammlungen heißen Lagonen (lagoni).

Die Soffionen findet man in großer Anzahl sowohl an Bergabhängen, wo sie aus Spalten fester Kalksteinbänke hervordringen, als auch in Thalgründen, in denen sie sich durch einen blaugrauen Thon oder Mergel von großer Mächtigkeit Wege gebahnt haben. Sie verändern ihren Ort, indem sie neue Ausgänge finden, während sich die alten verstopfen. Diejenigen, welche an Bergabhängen liegen,

wandern in die Höhe. Große Flächenräume werden dadurch verwüstet. Auch entstehen häufig Einsenkungen des Bodens, indem hohle, durch Einwirkung der Dämpfe gebildete Räume von zusammenbrechendem Gebirge verschüttet werden. Die großen verwüsteten Flächen von grauer Farbe, das Zischen und Brausen der gewaltigen Dampfströme, das Wallen und Sieden des schwarzen schlammigen Wassers, der heiße, dampfende Erdboden geben ein Bild grauenvoller Verwüstung, dessen Eindruck durch den Contrast, den die üppige Vegetation der Umgegend bildet, verstärkt wird.

Die Dämpfe der Soffionen lassen sich bequem einathmen, obgleich sie schwach nach Schwefelwasserstoff riechen. Sie sind von einem Gasgemenge begleitet, welches nach Payen folgende Zusammensetzung hat.

100 Volumina enthalten:

57,30	Vol.	Kohlensäuregas,
34,81	„	Stickgas,
6,57	„	Sauerstoffgas,
1,32	„	Schwefelwasserstoffgas
100,00		

C. Schmidt bestätigt den bedeutenden Gehalt von Kohlensäure und den geringen Gehalt von Schwefelwasserstoff, hat aber keinen Sauerstoff und weniger Stickstoff gefunden. Er vermuthet, daß atmosphärische Luft in den Apparat, welchen Payen zum Auffangen des Gases brauchte, eingedrungen ist.

Die Dämpfe der Soffionen enthalten eine geringe Menge von Borsäure, welche Payen entgangen, aber von C. Schmidt nachgewiesen ist. Nach E. Bechi führen nicht alle Soffionen Borsäure mit sich.

Die Flüssigkeit, welche durch unmittelbare Verdichtung der Dämpfe gebildet wird, enthält nach C. Schmidt 0,1 % Borsäure nebst Schwefelverbindungen, erheblichen Mengen von Ammoniak und von Kohlensäure. Sehr geringe Mengen von Kieselsäure und Silicaten, von Eisenoxyd und Thonerde, von Kalkerde und Talkerde, welche sich in derselben finden, sind als mechanisch fortgerissene Gesteinstheilchen zu betrachten.

Nach Vorstehendem ist es kaum nöthig zu bemerken, daß das Wasser der Lagonen ebenfalls Borsäure enthält.

Die Soffionen zerfressen das Erdreich und setzen in Spalten, in denen die Verdichtung von Wasser durch eine hohe Temperatur verhindert wird, Sublimationen und Incrustationen ab. Man findet dort Drusen mit kleinen Schwefelkrystallen, krystallisirte Borsäure (Sassolin), borsaure Kalkerde (Hayesin), borsaures Ammoniak (Larderellit), und borsaures Eisenoxyd (Lagonit). Wo die Dämpfe den Kalkstein durchstrichen haben, da ist derselbe häufig in blättrigen Gyps verwandelt, der durch Ausdehnung den Fels zersplittert und zerbröckelt hat.

In den Umgebungen der Soffionen sind auch andere zersetzte Gesteine, die offenbar der Einwirkung heißer Dämpfe ausgesetzt waren, weit verbreitet. An vielen Orten ist der Boden heiß und man beobachtet daselbst Ausströmungen von Gasen. Diese werden Fumacchi oder Putizze genannt. Es geht hieraus hervor,

daß die Soffionen in früheren Perioden über weit größere Flächen verbreitet waren und daß die Ursachen der Dampferzeugung damals weit stärker wirkten als jetzt.

In der Nähe der Soffionen entspringen an vielen Orten warme Quellen, welche eine geringe Menge von Borsäure und Schwefelwasserstoff enthalten und durch abgeschiedenen Schwefel milchicht sind. Sie werden offenbar durch Dämpfe gebildet, die sich auf ihrem langen Wege abkühlen und verdichten.

Auch ein kleiner See von etwa 500 Meter Durchmesser und 8 Meter größter Tiefe, dessen Wasser Borsäure enthält, liegt im Thal bei Monterotondo. Mehrere Quellen und starke Soffionen dringen aus seinem Grunde hervor.

Nach Ueberlieferungen, die in Siena aufbewahrt werden, soll er sich im Mittelalter gebildet haben. Er wurde früher durch einen in der Nähe entspringenden Bach gespeist. Damals enthielt sein Wasser 0,05 Proc. Borsäure. Jetzt, nachdem alle von außen kommenden Zuflüsse abgeleitet sind, enthält dasselbe 0,2 Proc. dieser Säure, oder zweimal so viel als die Dämpfe der Soffionen. Es riecht schwach nach Schwefelwasserstoff, ist durch eine geringe Menge von abgeschiedenem Schwefel getrübt und hat eine Temperatur von 30° C.

Vor wenigen Jahren ist in Californien ein großer Landstrich entdeckt worden, in dem an vielen Stellen Wasserdämpfe und siedend heiße Quellen ausströmen, welche bedeutende Mengen von Borsäure zu Tage fördern. Daselbst findet sich häufig feste Borsäure, besonders auf Klüften. Auch ein Boraxsee ist dort, welcher im Sommer fast ganz austrocknet, wobei sich eine große Menge von Boraxkrystallen ausscheidet. Starke Kochsalzquellen und Ablagerungen von Schwefel sind ebenfalls in jener Gegend gefunden worden.

Freie Borsäure, deren Verflüchtigung durch Wasserdämpfe vermittelt wird, dringt aus einigen Vulkanen hervor und setzt sich am umgebenden Gestein ab. Erhebliche Mengen davon finden sich im Krater der Insel Vulcano in Begleitung von Salmiak und Schwefel. Im Krater des Vesuvs kommt dieselbe in geringerer Menge vor.

Im Auswurf der kalten Salse von Sassuolo in Modena ist ebenfalls Borsäure nachgewiesen worden. Das Wasser dieser Salse enthält auch Kochsalz und riecht nach Steinöl und Schwefelwasserstoff.

Viele Mineralwasser haben einen geringen Gehalt von Borsäure, z. B. die Quellen von Aix in Savoyen, von Wiesbaden, von Aachen, von Olette in den Pyrenäen, von Bagnères de Luchon, von Vichy und andere. In den Mutterlaugen der Saline Bex ist ebenfalls Borsäure gefunden worden. Auch im Meerwasser an der Küste Californiens wurde sie nachgewiesen.

Die Bildungsweise der natürlichen freien Borsäure ist noch nicht mit Sicherheit erklärt worden. Eine Hypothese von Dumas, nach welcher sie zugleich mit den Dämpfen durch Zersetzung von Schwefelbor mit Wasser unter Entwickelung von Wärme entstehen soll, ist ohne Fundament, weil Schwefelbor bis jetzt nicht in der Natur gefunden wurde.

Nach der Meinung von R. Wagner, von Warington und von Bechi werden Borsäure und Ammoniak der Soffionen durch Zersetzung von Stickstoffbor mit Wasserdämpfen gebildet. Auch hiergegen läßt sich einwenden, daß Stickstoffbor nicht natürlich vorkommt.

Bolley hat beobachtet, daß verschiedene Mineralien, welche borsaure Salze enthalten, z. B. Boracit und Datolith, bei Behandlung mit Salmiak unter Entweichung von Ammoniak zersetzt werden. Seiner Meinung nach ist die natürliche freie Borsäure auf solche Weise entstanden. Die Austreibung der Borsäure läßt sich aber noch einfacher aus der Wirksamkeit heißer Wasserdämpfe erklären, nachdem man gefunden hat, daß mehrere Borate, unter anderen die borsaure Talkerde, schon bei gelindem Erhitzen mit Wasser Borsäure abgeben. Das genannte Borat findet sich häufig im Steinsalzgebirge und diese Formation tritt in der Nähe der Soffionen bei Volterra sehr ausgedehnt und mächtig auf. Viele Durchbrüche plutonischer Gesteine, die in jener Gegend vorkommen, — die außerordentlich hohe Temperatur, welche in den dortigen Bergwerken wahrgenommen wird, — die vulkanische Thätigkeit, die an vielen Punkten Italiens noch immer fortdauert, berechtigen zu der Annahme, daß dort in nicht bedeutenden Tiefen sehr hohe Temperaturen herrschen. Die Nähe des Meeres läßt es ferner als möglich erscheinen, daß Wasser bis zu den glühenden Orten vordringt, dort in Dampf verwandelt wird, der sich seinen Weg bis zur Erdoberfläche bahnt und aus borsauren Salzen, mit denen er in Berührung kommt, Borsäure wegführt. Die Zersetzung dieser Salze kann durch den Kohlensäuregehalt der Dämpfe nur befördert werden. Für diese Erklärung spricht der Umstand, daß Schmidt in den Serpentinen und Kalkgesteinen, welche in der Nähe der Soffionen vorkommen, Borsäure nachgewiesen hat.

Der Ammoniakgehalt der Soffionen wäre bei obiger Hypothese aus der Zersetzung organischer Substanzen des Meerwassers zu erklären; der Schwefelwasserstoff könnte aus den schwefelsauren Salzen desselben oder durch Einwirkung von Wasserdampf auf Schwefeleisen, welches sehr häufig dort vorkommt, entstehen.

In Verbindung mit anderen Körpern bildet die Borsäure mehrere Mineralien. Die meisten derselben kommen in so geringen Mengen vor, daß sie für die Technik keine Bedeutung haben. Zu diesen gehören das Borotitanat: Warwickit oder Enceladit, und die Borosilicate: Datolith, Botryolith, Danburit, Axinit und Turmalin. Die chemischen Formeln derselben sind noch nicht unzweifelhaft festgestellt. Auch der Boracit: $2\,(3\,MgO,\ 4\,BO_3) + MgCl$ kommt nur in ganz unbedeutender Menge vor. Dagegen wurde vor einigen Jahren im Steinsalzgebirge von Staßfurt ein neues Mineral, welches man früher für nicht krystallisirten Boracit hielt, in so erheblicher Menge gefunden, daß die Hoffnung auf seine künftige gewerbliche Benutzung nicht unbegründet scheint. Es ist der nach seinem Fundort benannte Staßfurtit: $2\,(3\,MgO,\ 4\,BO_3) + MgCl, HO$, welcher sich durch seinen Wassergehalt vom Boracit unterscheidet.

Wir haben nun noch die eigentlichen (reinen) Borate zu erwähnen. Zu denselben gehören:

Tinkal oder Borax	Formel:	$NaO, 2 BO_3 + 10 HO$
Rhodizit	„	$CaO, BO_3 + 2 HO$
Hayesin (Hydroborocalcit)	„	$CaO, 2 BO_3 + 6 HO$
Boronatrocalcit nach Rammelsberg	„	$NaO, 2 BO_3 + 2 (CaO, 2 BO_3) + 18 HO$
Tinkalcit { aus Afrika nach Kletzinsky	„	$(NaO, 2 BO_3 + 10 HO) + (CaO, BO_3 + 2 HO)$
Tinkalcit { aus Peru nach Phipson	„	$(NaO, 2 BO_3 + 10 HO) + 2 (CaO, BO_3 + 2 HO) + 2 HO$
Hydroboracit	„	$3 CaO, 4 BO_3 + 3 MgO, 4 BO_3 + 18 HO$
Larderellit	„	$NH_4O, 4 BO_3 + 4 HO$
Lagonit	„	$Fe_2O_3, 3 BO_3 + 3 HO.$

Lagonit und Larderellit sind bis jetzt nur bei den Soffionen Toscanas in unbedeutenden Quantitäten gefunden worden. Auch Rhodizit und Hydroboracit kommen so selten vor, daß an eine technische Benutzung derselben nicht zu denken ist. Der Borax findet sich dagegen in großen Mengen, und ist schon seit vielen Jahren Gegenstand eines bedeutenden Industriezweiges, den wir im nächsten Abschnitt besonders besprechen werden. Es bleiben nun noch Hayesin, Boronatrocalcit und Tinkalcit zu betrachten. Ob diese Mineralien wirklich drei verschiedene Species bilden, oder ob vielleicht Boronatrocalcit und Tinkalcit identisch sind, scheint noch zweifelhaft. In den salinischen Bildungen von Peru sind vor einigen Jahren sehr bedeutende Ablagerungen dieser Borate, welche man dort Tiza nennt, entdeckt worden. Krystallisirte borsaure Kalkerde und Natronkalkborate finden sich mit Sulfaten, Nitraten, Chloriden und Quarz auf denselben Lagerstätten. An der Westküste von Afrika kommen diese Borate ebenfalls vor. Große Mengen derselben werden, besonders von Peru, jetzt nach Europa versendet und dienen dort als Surrogat der Borsäure und des Borax. Sie bilden nierenförmige, leicht zerreibliche Knollen von verschiedener Größe und von unreiner grauer, zuweilen auch weißer Farbe. Im Innern bestehen diese Knollen aus weißen krystallinischen Nadeln oder Schuppen, welche starken Seidenglanz oder, nach Stein, schönen Fettglanz zeigen und in der Glühhitze zu Glas schmelzen. Der von Kletzinsky beschriebene Tinkalcit hat 1,92 specif. Gewicht. Nach den vorhandenen Beschreibungen scheint es, daß die in Rede stehenden Borate auch bei verschiedener Zusammensetzung ziemlich gleiche physikalische Eigenschaften besitzen. Wir lassen die Resultate einiger Analysen derselben folgen.

	Autoren der Analyse:						
	Reichardt	Reichardt	Helbig	Salvètat	Salvètat	Phipson	Kletzinsky
	Fundort des Minerals:						
	Peru	Peru	Süd-amerika	Peru	Peru	Peru	Afrika
Wasser	34,91	34,54	32,61	41,25	35,00	34,00	37,40
Natron	Spur	Spur	5,17	8,95	8,33	11,95	10,13
Kalkerde	11,56	12,10	14,03	16,32	15,78	14,45	14,02
Borsäure	52,05	50,42	46,46	12,11	34,74	34,71	36,91
Schwefelsäure	0,53	1,07	—	10,66	0,34	1,10	0,50
Chlor	0,94	1,21	} 1,89	2,71	0,49	1,34	1,33
Natrium, dem Chlor entsprechend	—	—		1,50	0,32	—	—
Kieselsäure	—	—	Spur	—	—	0,60	—
Phosphorsäure	—	—	—	—	—	Spur	—
Talkerde	—	—	Spur	—	—	—	—
Thonerde	—	—	—	—	—	—	—
Sand oder Erde	—	0,67	—	8,00	2,90	2,00	—
Summa . . .	99,99	100,01	100,16	101,50	97,90	100,15	100,29

Das Mineral enthält häufig kleine weiße oder röthliche Gypskrystalle und ist mit Kochsalz imprägnirt, was sich durch den Geschmack zu erkennen giebt. Salvètat hat auch salpetersaures Natron darin gefunden, welches unregelmäßig vertheilt und sehr deutlich sichtbar ist.

Durch Behandlung des Minerals mit Wasser läßt sich leicht Borax mit dem Kochsalz ausziehen. Beim Kochen desselben mit einer Lösung von kohlensaurem Natron wird es vollständig zersetzt, indem alle Borsäure Borax bildet. Säuren zerlegen das Mineral unter Ausscheidung der Borsäure. Selbst in verdünnter Essigsäure ist es löslich. Der dabei bleibende Rückstand enthält Infusorien.

Nach dem Vorstehenden darf man vermuthen, daß sich das Mineral aus Lösungen abgesetzt hat, deren Temperatur unter 55° C. gewesen ist. Kletzinsky betrachtet das von ihm untersuchte Borat als eine Verbindung von Rhodizit mit Tinkal. Deßhalb hat er es Tinkalcit genannt.

4. Gewinnung.

Im Krater der Insel Vulcano werden jährlich etwa 2500 Kilogramm Borsäure gesammelt. Ferner gewinnt man kleine Mengen dieser Säure aus natürlicher

borsaurer Kalkerde durch Zersetzung der letzteren mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in Siedehitze. Man filtrirt oder decantirt die dabei erhaltene Lösung und läßt sie erkalten, worauf die Borsäure heraus krystallisirt. Durch großen fabrikmäßigen Betrieb wird diese Säure aber nur in Toscana aus den Dämpfen der Soffionen gewonnen, welche in sogenannten Lagonen durch Wasser streichen, an das sie einen Theil ihrer Borsäure abgeben. Man dampft die so erhaltene schwache Lösung zur Krystallisation ab, wobei Soffionen zur Heizung benutzt werden. Der Borsäuregehalt der Lagonenwasser wurde im Jahre 1776 von Peter Hoeffer, Apotheker des Großherzogs von Toscana, entdeckt. Mehrere Versuche zur industriellen Ausbeutung dieses Fundes scheiterten. Erst Larderel, ein damals in Livorno ansässiger französischer Kaufmann, welcher die Fabrication der Borsäure im Jahre 1818 unternahm, führte die Sache zum Ziele, und wurde später wegen seiner Erfolge zum Grafen gemacht. Anfangs arbeitete Larderel ohne gute Resultate. Als er aber im Jahre 1828 Soffionen zur Erhitzung der abzudampfenden Lösungen anstatt Brennmaterials in Anwendung brachte, erzielte er überaus glänzende finanzielle Erfolge. Dieselben gaben Veranlassung zu vielen Bestrebungen für die Gründung ähnlicher Unternehmungen, denen aber die größten Schwierigkeiten entgegen standen, weil Larderel bald nachdem er seine Industrie gesichert wußte, die sämmtlichen Soffionen als Eigenthum oder wenigstens zur ausschließlichen Benutzung erworben hatte. Das auf solche Weise constituirte Monopol wurde durch ein sehr interessantes Verfahren beseitigt, welches wir jetzt betrachten wollen.

a. Künstliche Soffionen.

Nachdem viele Versuche zur Gewinnung der Borsäure aus Quellen und aus dem See von Monterotondo ohne Benutzung natürlicher Dampfströme gescheitert waren, richtete Durval, der Eigenthümer des erwähnten Sees, seine Bestrebungen darauf, den Dämpfen durch Bohrlöcher neue Auswege auf seinen Besitzungen zu bahnen, also künstliche Soffionen herzustellen, was ihm nach langwierigen und kostspieligen Arbeiten vor wenigen Jahren gelungen ist. Die erste Anregung dazu hatte Gazzeri gegeben, der die Vermuthung aussprach, daß die heißen Dämpfe in einer gewissen Tiefe unter dem Territorium, welches Soffionen besitzt, überall vorhanden seien, und daß folglich an jedem Punkte die Ausströmung derselben durch hinlänglich tiefe Bohrlöcher bewirkt werden könne. Diese Vermuthung ist durch die bis jetzt vorgenommenen Arbeiten nicht in ihrem vollen Umfange bestätigt worden, aber die erhaltenen Resultate sind doch so glücklich gewesen, daß eine große Borsäurefabrik darauf gegründet werden konnte. Sie berechtigen zu der Annahme, daß Spalten in den Gebirgsschichten sich bis in große Tiefen fortsetzen, durch welche früher vielleicht auf ihrer ganzen Länge Dämpfe hervordrangen, und die im Laufe der Zeiten an der Erdoberfläche größtentheils ausgefüllt wurden, aber in der Tiefe noch offen sind. Hiernach wird man nur dann Dämpfe erreichen, wenn man mit den Bohrungen auf solche Spalten trifft. Diese gerade zu treffen, hängt bis jetzt noch vom Zufall ab, wird aber nach genauerem Studium der geologischen Verhältnisse vielleicht voraus zu berechnen sein. Durval hatte gegen Ende des Jahres 1859 in der Nähe des Sees von Monterotondo auf Tiefen von 50 bis

60 Meter bereits 18 künstliche Soffionen erbohrt, von denen zwei mit den Dämpfen täglich über 100 Kubikmeter Wasser auswerfen, welches 0,3 bis 0,4% Borsäure enthält. Sie ersetzen die natürlichen Dampfströme vollkommen.

b. Gewinnung der Borsäurelösung.

Die Einrichtung der Lagonen (lagoni), welche zur Gewinnung der Borsäurelösung dienen, ist aus dem durch Fig. 15 in $^1/_{500}$ der wirklichen Größe dargestellten Verticaldurchschnitt zu ersehen, wobei zu bemerken, daß Formen und Dimensionen derselben sehr verschieden sind und sich nach Zahl und Lage der Dampfströme richten, welche in einem Einfang zusammengefaßt werden können. Die größeren, welche bis zu 15 Dampfströme umfassen, haben etwa 100, die kleineren nur ungefähr 30 Meter im Umfang. Auch die Anzahl der Lagonen ist auf den 10 bis jetzt bestehenden Etablissements sehr verschieden und beträgt je 10 bis 35. Wenn man die Lagonen *A* herstellen will, so bedeckt man zunächst die Mündungen *a* der einzufassenden Soffionen mit hölzernen Schloten von gehöriger Weite, durch welche die heißen Dämpfe in die Höhe geleitet werden, um das Arbeiten in deren Nähe möglich zu machen. Darauf führt man die nöthigen Erdarbeiten aus. Die Sohle der Lagonen braucht nur geebnet zu werden, und bedarf keiner Verkleidung durch Mauerwerk, weil das Gebirge sehr bald durch Verschlämmung wasserdicht wird. Nach Vollendung der Erdarbeiten errichtet man die Umfassungsmauern *b* aus Bruchsteinen und gutem hydraulischem Mörtel. Wenn die Lagonen an einem Bergabhang angebracht werden, so führt man die vordere Seite der Mauer freistehend auf. Dieselbe muß dann stärker sein als die übrigen vor Berg liegenden Theile, die nur dazu dienen, um das Herunterbrechen des Erdreichs zu verhindern. In die vordere Seite legt man ein hölzernes Rohr *c* ein, welches zum Ablassen der Flüssigkeit benutzt wird.

Wenn die Soffionen in einer horizontalen Ebene liegen, so kann man die Lagonen in den Boden eingraben. Sie müssen dann aber beim Betrieb ausgeschöpft oder ausgepumpt werden. Da hierdurch fortwährend erhebliche Kosten entstehen würden, so ist es vortheilhafter, den freien Abfluß des Inhalts der Lagonen dadurch möglich zu machen, daß man die Fläche des Bodens als Sohle derselben beibehält und die Seitenwände erhöht aufbaut. Sobald der Mörtel die nöthige Festigkeit erlangt hat, kann der Betrieb beginnen. Nachdem die hölzernen Schlote herausgenommen sind, läßt man Wasser bis zu 2 Meter Höhe einfließen. Diese Höhe darf nicht überschritten werden, weil sich die Soffionen um so leichter andere Auswege bahnen, je größer der Druck ist, den sie zu überwinden haben. Das Abfließen des Wassers in die engen und gewundenen Spalten der Soffionen wird durch die bedeutende Spannung der ausströmenden Dämpfe verhindert. Anfangs verdichten sich diese, was gänzlich aufhört, sobald das Wasser die Siedehitze erreicht hat. Dann tritt Verdampfung desselben ein, weil die Temperatur der Dämpfe (120° C.) den Siedepunkt übersteigt. Die Verminderung des Inhalts der Lagonen, welche dadurch verursacht wird, ist nur unbedeutend. Wo die Flüssigkeit mit den Dämpfen in Berührung kommt, siedet sie, während an anderen Stellen nur

Verdunstung stattfindet, durch welche die Temperatur unter dem Siedepunkt erhalten wird. Nachdem das Wasser einige Tage lang von den Dämpfen durchströmt worden ist, hat es nach früheren Mittheilungen des Besitzers der Borsäure-

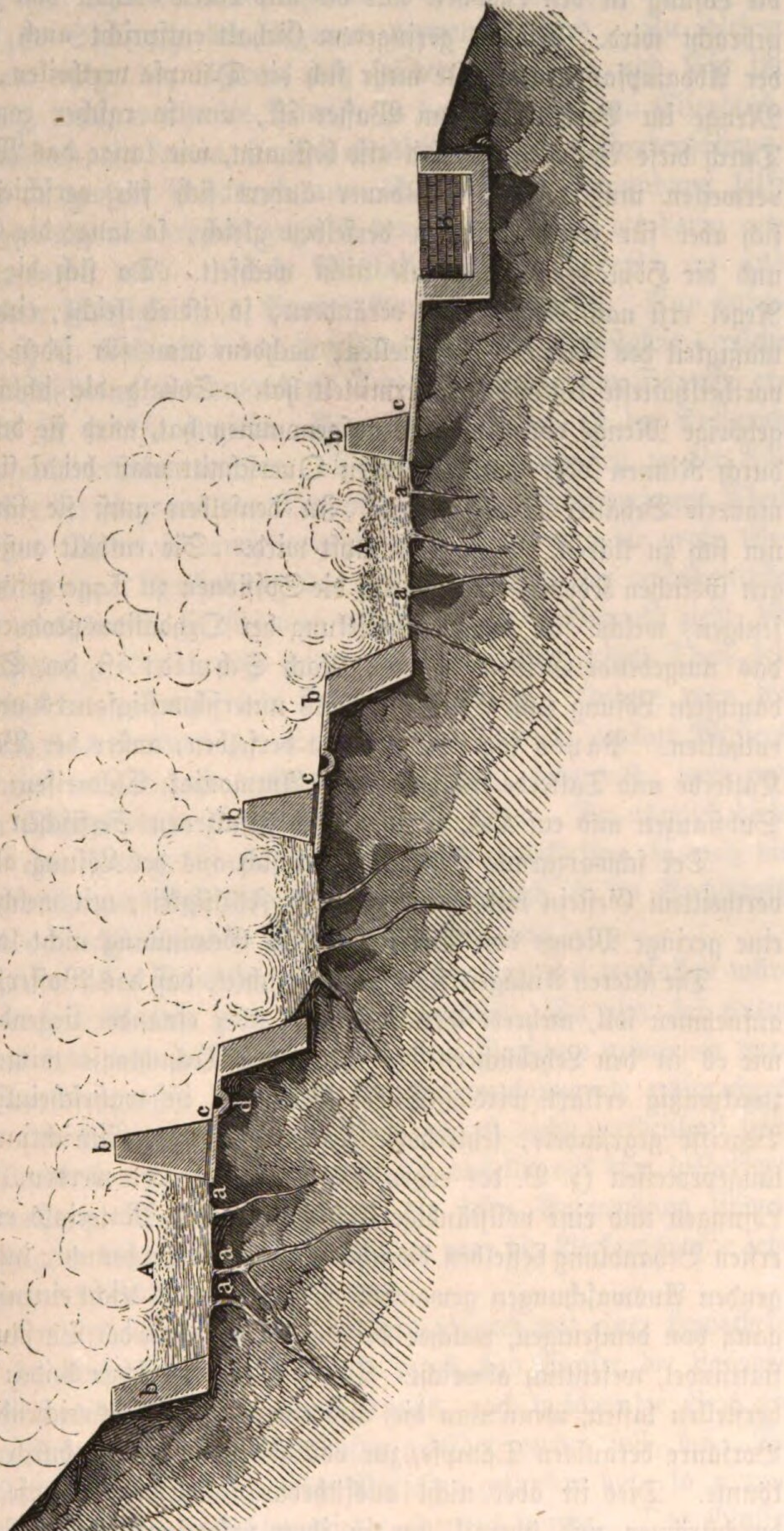


Fig. 15.

fabriken, Grafen Larderel, höchstens 2 Procent Borsäure aufgenommen und concentrirt sich dann nicht weiter. Diese frühere Angabe wird wahrscheinlich auf einem Irrthum beruhen, da uns Larderel selbst im Jahre 1857 mittheilte, daß die Lösung in den Lagonen nur bis auf einen Gehalt von $1/2$ Procent Borsäure gebracht wird. Diesem geringerem Gehalt entspricht auch die bedeutende Größe der Abdampfapparate. Je mehr sich die Dämpfe vertheilen, und je größer deren Menge im Verhältniß zum Wasser ist, um so rascher concentrirt sich dasselbe. Durch diese Verhältnisse wird also bestimmt, wie lange das Wasser in den Lagonen verweilen muß. Diese Zeitdauer ändert sich für verschiedene Lagonen, bleibt sich aber für jeden einzelnen derselben gleich, so lange die Stärke der Soffionen und die Höhe der Wassersäule nicht wechselt. Da sich die Dampfströme in der Regel erst nach langer Zeit verändern, so ist es leicht, eine vollkommene Regelmäßigkeit des Betriebs herzustellen, nachdem man für jeden einzelnen Lagone die vortheilhafteste Umtriebszeit ermittelt hat. Sobald die schlammige Flüssigkeit die gehörige Menge von Borsäure aufgenommen hat, wird sie durch die Rohre *c*, und durch Rinnen oder Canäle, deren Querschnitt man bei *d* sieht, in große ausgemauerte Behälter *B* abgelassen. In denselben muß sie längere Zeit verweilen, um sich zu klären, ehe sie verdampft wird. Sie enthält außer Borsäure die übrigen löslichen Körper, welche durch die Soffionen zu Tage gefördert werden, und diejenigen, welche sich durch Einwirkung der Oxydationsproducte des Schwefels auf das umgebende Gestein bilden. Nach Schmidt ist der Schwefel in der unverdampften Lösung zum Theil schon als unterschwefligsaures und schwefelsaures Salz enthalten. Payen sagt, daß sich in derselben, außer der Borsäure, schwefelsaure Kalkerde und Talkerde, schwefelsaures Ammoniak, Chloreisen, Salzsäure, organische Substanzen und ein Oel, welches nach gesalzenen Seefischen riecht, finden.

Der schwarzgraue Schlamm, der sich aus der Lösung absetzt, besteht aus fein vertheiltem Gestein und enthält in der Flüssigkeit, mit welcher er imprägnirt ist, eine geringe Menge von Borsäure, deren Gewinnung nicht lohnend sein würde.

Die älteren Anlagen sind so eingerichtet, daß das Wasser, welches die Borsäure aufnehmen soll, mehrere terrassenförmig über einander liegende Lagonen durchläuft, wie es in den Lehrbüchern der chemischen Technologie mitgetheilt und sogar für zweckmäßig erklärt wird. Dieses Verfahren ist wahrscheinlich eine, auf unklare Begriffe gegründete, fehlerhafte Nachahmung der Einrichtungen, welche zu Auslaugeprocessen (z. B. der rohen Soda) angewendet werden, bei denen man starke Lösungen und eine vollständige Erschöpfung des Materials erzielt, indem man zur ersten Behandlung desselben die schwachen Lösungen benutzt, welche durch die nachfolgenden Auswaschungen gewonnen werden. Es ist leicht einzusehen, daß dieser Vorgang von demjenigen, welcher bei der Gewinnung der Borsäure aus den Dämpfen stattfindet, wesentlich abweicht. Die Analogie zwischen beiden würde sich nur dann herstellen lassen, wenn man die, aus einem Lagone entweichenden, eines Theils ihrer Borsäure beraubten Dämpfe, zur völligen Erschöpfung durch frisches Wasser leiten könnte. Dies ist aber nicht ausführbar. Da die Dämpfe nur je einen Lagone durchströmen und überall nur in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit in denselben gelangen können, so ist es unmöglich, durch die erwähnte Transportirung der Flüssigkeit das Resultat zu modificiren.

Bei den neueren Anlagen läßt man deßhalb das Wasser nur je einen Lagone passiren.

Vor einigen Jahren hat man eine Verbesserung des Betriebs eingeführt, die darin besteht, daß ein Theil der entweichenden Dämpfe condensirt und die gewonnene Flüssigkeit zur Speisung der Lagonen verwendet wird. Zu diesem Zwecke überwölbt man einige der letzteren mit solider Mauerung und läßt im Gewölbe eine Oeffnung, durch welche die Dämpfe in lange Canäle von Eisenblech, Blei oder Holz einströmen, in denen sie sich verdichten. Das Condensationsproduct sammelt sich in großen Behältern an. Durch seine Verwendung hilft man dem Wassermangel ab, und erreicht zugleich den Vortheil, daß die darin enthaltene Borsäure gewonnen wird. Nach Mittheilungen Larderel's an uns selbst, soll die condensirte Flüssigkeit 0,1 Procent Borsäure enthalten. Nun haben wir oben erwähnt, daß C. Schmidt den Borsäuregehalt der Flüssigkeit, welche durch unmittelbare Verdichtung der aus dem Erdboden strömenden Dämpfe erhalten wird, ebenfalls zu 0,1% angiebt. Für beide Angaben ist der Anspruch absoluter Genauigkeit nicht erhoben worden. Sie berechtigen indessen zu der Annahme, daß das Wasser der Lagonen den Dämpfen nur einen sehr geringen Theil ihrer Borsäure entzieht. Dies wird auch wahrscheinlich, wenn man die große Geschwindigkeit und die geringe Vertheilung der Dämpfe, sowie die unbedeutende Höhe der Flüssigkeit, durch welche sie strömen, als Momente in Betracht zieht, die nur eine sehr unvollständige Berührung beider zulassen. Der größte Theil der Borsäure geht also mit den entweichenden Dämpfen verloren. Indem man die letzteren condensirt und das Product zur Speisung der Lagonen anstatt Wassers benutzt, vermindert man den Verlust verhältnißmäßig nicht bedeutend, weil nur der kleinste Theil der Dämpfe dazu Verwendung finden kann. Da nämlich diese in den Lagonen nur eine geringe Quote ihrer Borsäure zurücklassen, so muß die Menge von Wasser, welche zur Aufnahme derselben erforderlich ist, im Verhältniß zur Gesammtmenge der durchströmenden Dämpfe sehr klein sein.

Durch Condensation aller Dämpfe, wobei dann die Lagonen wegfallen würden, könnte der besprochene Verlust ganz vermieden werden. Da aber bei einem solchen Verfahren eine bedeutend schwächere Lösung von Borsäure gewonnen werden würde, so müßten die großen Ausgaben für Abdampfapparate entsprechend wachsen. Es könnte für Larderel's Unternehmen vorerst nicht vortheilhaft sein, auf diese Weise die Production zu vermehren, weil sich dieselbe mit dem bisherigen Verfahren durch Benützung vieler Dampfströme, die keine Verwendung finden, noch sehr bedeutend steigern läßt. Man zieht es aber vor, die Verkaufspreise sehr hoch zu halten, wodurch der Verbrauch limitirt wird.

Die vorstehenden Mittheilungen stehen im Widerspruch mit einer Hypothese, welche Payen über die Aufnahme der Borsäure durch das Wasser der Lagonen aufgestellt hat. Er stimmt der Meinung von Dumas, nach welcher die Borsäure durch Zersetzung von Schwefelbor mit Meerwasser gebildet werden soll, bei. Da er aber in den ausströmenden Dämpfen keine Borsäure gefunden hat, so nimmt er an, daß dieselbe in den Gebirgsschichten wieder abgesetzt wurde. Das Wasser der Lagonen soll an den Wänden der Dampfcanäle bis zu den Ablagerungen dieser Borsäure herabfließen, dort eine gewisse Menge derselben aufnehmen, und dann

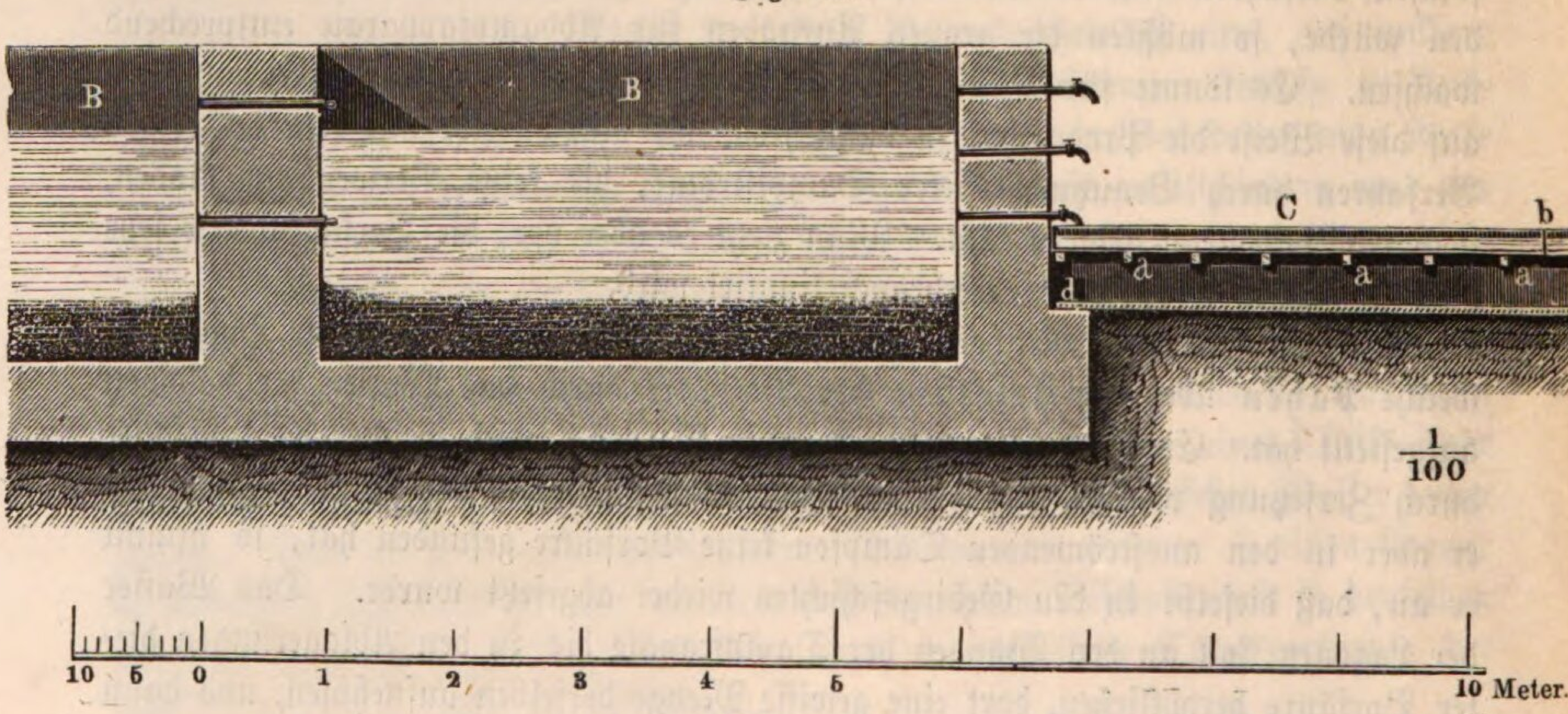
durch den Druck der Dämpfe wieder zu Tage gefördert werden. Nachdem der Borsäuregehalt der ausgeströmten Dämpfe nachgewiesen worden ist, fehlt jeder Grund für diese sonderbare Hypothese, und wir erwähnen sie nur, weil sie ungeachtet des hohen Grades von Unwahrscheinlichkeit, den sie auch vor jener Nachweisung hatte, in mehrere Lehrbücher übergehen konnte.

c. Gewinnung der Borsäure aus ihrer Lösung.

Um die Borsäure aus ihrer Lösung zu gewinnen, wurde diese früher in Bleipfannen durch Heizung mit Holz verdampft. Dazu war ein sehr großer Aufwand von Brennmaterial erforderlich, so daß die hohen Productionskosten und Verkaufspreise, welche die jetzigen bedeutend überstiegen, den Verbrauch erheblicher Mengen von Borsäure nicht zuließen und den Aufschwung dieser Industrie unmöglich machten. Verschiedene Versuche, die Lösung durch Gradirung zu concentriren, scheiterten. Ob dieselben unrichtig angestellt waren, oder ob bei der Gradirung durch noch unbekannte Ursachen eine verhältnißmäßig größere Menge von Borsäure mit dem Wasser verflüchtigt wird, als bei anderen Verdampfungsverfahren, läßt sich nach den uns zugekommenen Nachrichten nicht beurtheilen. Im Jahre 1828 führte Larderel die Benutzung von Dämpfen der Soffionen zur Heizung der Abdampfpfannen ein, wodurch er dem Industriezweig eine andere Basis gab und dessen außerordentlich großen Aufschwung möglich machte.

Der Apparat, welcher zuerst in Gebrauch kam, besteht aus 16 Bleipfannen von je 3 Meter Länge und Breite, 0,33 Meter Tiefe und 0,004 Meter Bleistärke, welche in zwei parallelen Reihen von je acht Stück terrassenförmig ansteigend aufgestellt sind. Die Pfannen werden durch Träger von Holz unterstützt, welche auf den Seitenwänden der Untermauerung ruhen. Diese bildet unter jeder Reihe von Pfannen einen Canal, dessen Sohle terrassenförmig wie die Pfannen ansteigt und überall etwa 0,3 Meter tiefer, als der Pfannenboden liegt. Man wendet guten hydraulischen Mörtel zur Mauerung an, damit das conden-

Fig. 16.

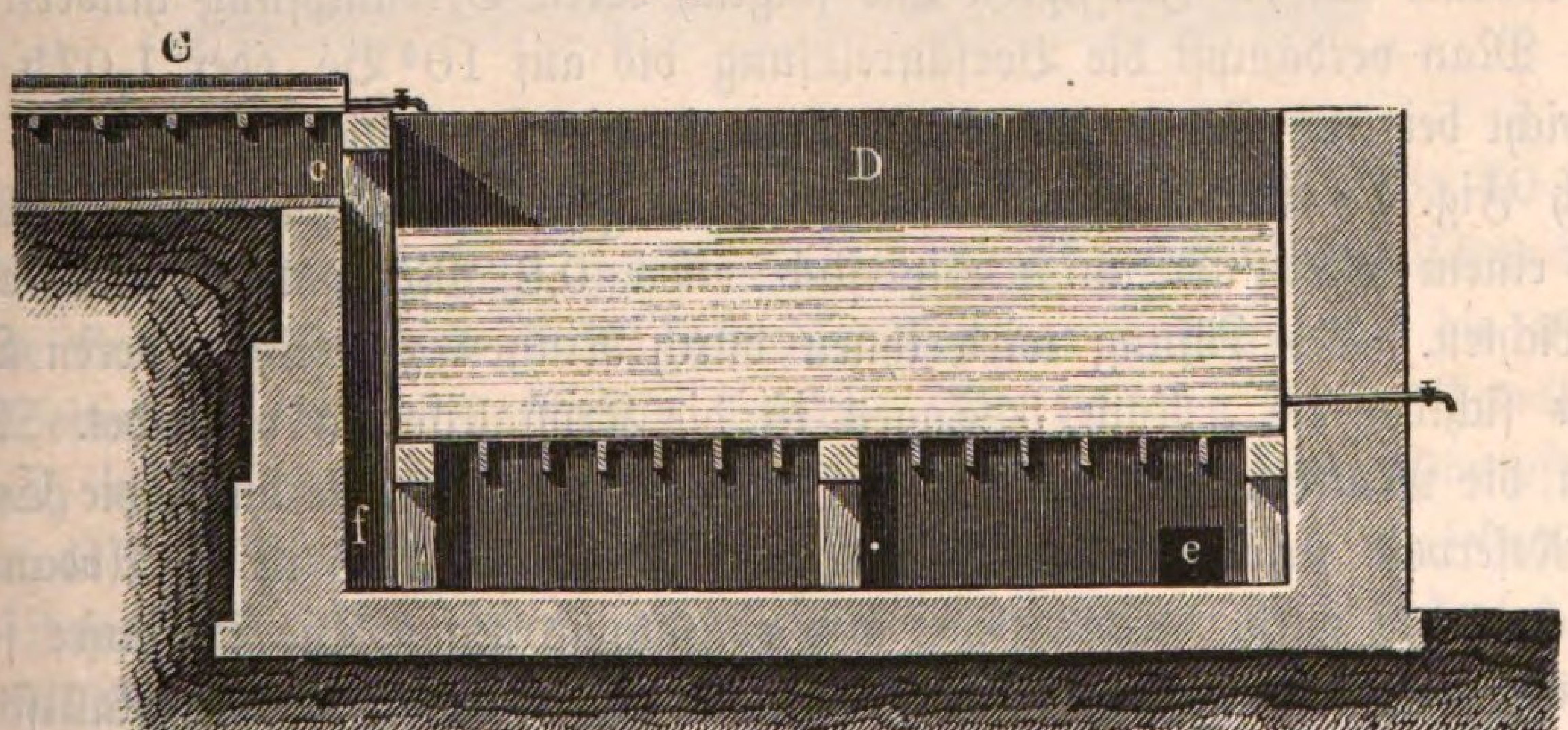


sirte Wasser nicht durchdringen kann. Die zur Heizung bestimmten Dämpfe werden in Canälen, die unter der Erdoberfläche aus solider Mauerung construirt sind, eingefangen und gelangen durch dieselben zunächst unter die am tiefsten stehenden Pfannen. Sie strömen dann unter sämmtlichen höher liegenden Pfannen hinweg und geben den größten Theil ihrer Wärme ab, indem sie sich condensiren. Die nicht verdichteten Gase gelangen aus Oeffnungen, welche zu diesem Zwecke in der Mauerung der obersten Pfannen angebracht sind, ins Freie. Das Condensationsproduct läuft aus Röhren, welche bei den untersten Pfannen eingemauert sind, ab und wird zur Speisung der Lagonen benutzt. Die Borsäurelösung, welche verdampft werden soll, fließt der Richtung des Dampfstromes entgegen durch die Pfannen. Sie wird aus den Behältern, in denen sie sich geklärt hat, in die obersten Pfannen eingelassen, gelangt aus diesen durch Heber in die zunächst tieferen, durchläuft auf solche Weise sämmtliche Pfannen derselben Reihe und wird aus den untersten in die Krystallisationsgefäße abgezapft.

Die Flüssigkeit erreicht eine Temperatur von 80° C. in den untersten, und von etwa 60° C. in den obersten Pfannen. Sie verweilt 72 Stunden lang in dem beschriebenen Abdampfapparat, welcher für eine tägliche Production von 90 Kilogrammen Borsäure ausreicht.

Vor mehreren Jahren waren auf den Borsäurefabriken Larderel's im Ganzen 30 solcher Apparate, also 480 Pfannen, im Betrieb, welche man jetzt größtentheils durch andere Einrichtungen ersetzt hat, deren Längendurchschnitt von Fig. 16 in $^{1}/_{100}$ der wirklichen Größe dargestellt ist. Der neue Apparat besteht aus einer Pfanne *C* von 125 Meter Länge, $2^{1}/_{2}$ Meter Breite und etwa 0,2 Meter Tiefe. Der Boden derselben ruht auf den Eisenstäben *a*, welche die Heizfläche weit weniger beeinträchtigen, als Unterlagen von Holz. Um die bereits concentrirte Lösung von der frisch nachgelassenen getrennt zu halten, sind mehrere Scheidewände *b* in der Pfanne angebracht, die durch eingelöthete Bleistreifen gebildet werden. Jede derselben hat nahe über dem Boden eine Oeffnung, durch welche die Flüssigkeit aus einer Abtheilung in die andere gelangt. Man bringt diese Oeffnungen dicht an den Seitenwänden der Pfanne so an, daß jede folgende in der durch die vorhergehende gedachten Diagonale liegt, in deren Richtung sich dann die Lösung fortbewegen muß. Dadurch wird die Stagnation der Flüssigkeit an Punkten, welche außerhalb ihrer Bewegungslinie liegen, so viel als möglich

Fig. 16.



vermieden. Man construirt auch Pfannen von denselben Dimensionen ohne Scheidewände, und macht den Boden derselben wellenförmig, indem man ihn zwischen je zwei Unterlagen *a* vertieft einbiegt, wie es Fig. 17 zeigt. So entsteht gleichsam eine Reihe neben einander liegender Rinnen, in welchen sich die Flüssigkeit durch Ueberfließen aus einer in die andere fortbewegt. Diese Pfannen werden etwas geneigt gestellt, so daß jede folgende Rinne ein wenig tiefer liegt, als die vorhergehende.

Fig. 17.



Die Borsäurelösung, welche zur Verdampfung bestimmt ist, wird zunächst in die großen Behälter *B* (Fig. 16) geführt, in denen sie sich abklärt. Wenn sie erhebliche Mengen von Eisensalzen enthält, wie die aus dem See von Monterotondo, so wird im ersten Klärbehälter etwas Kalkmilch zugegeben. Das dadurch ausgefällte Eisenoxyd setzt sich mit anderen Unreinigkeiten am Boden ab. Die klare Lösung wird bei *d* (Fig. 16) continuirlich in die Pfanne eingelassen, und deren Zufluß so geregelt, daß sie am andern Ende *c* fast gesättigt ankommt. Sie läuft in den aus Blei gefertigten Sammelbehälter *D* ab, aus welchem die Krystallisirgefäße gefüllt werden. Die zur Heizung bestimmten Dämpfe treten zuerst bei *e* unter den Boden dieses Behälters, um seine Abkühlung zu verhindern. Darauf ziehen sie durch den Canal *f* nach der Pfanne ab und strömen unter dem Boden derselben nach ihrem entgegengesetzten Ende *d*, wo die nicht verdichteten Dämpfe und Gase durch eine in der Mauerung angebrachte Oeffnung entweichen.

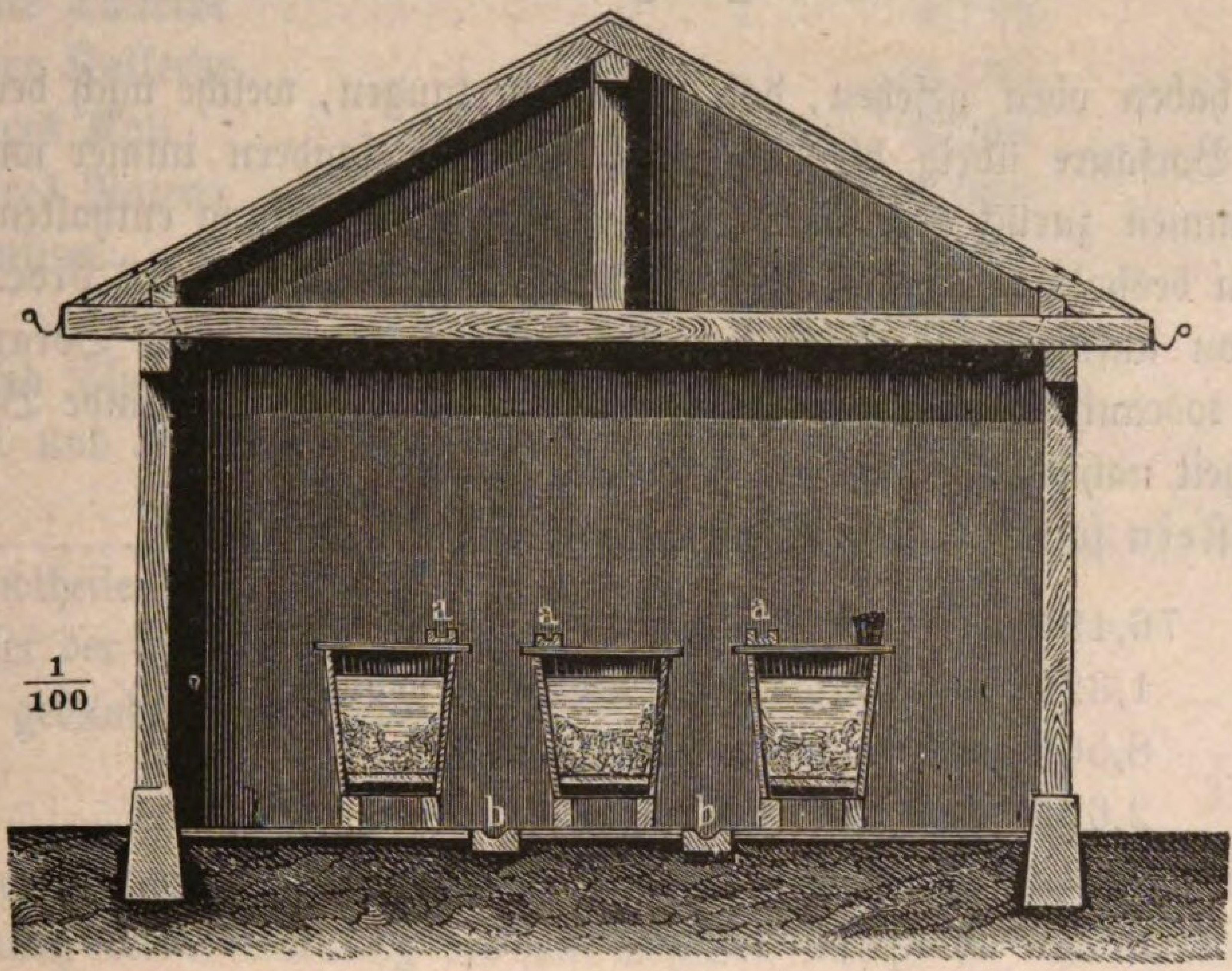
Man verdampft in diesen Pfannen in 24 Stunden für je 5 Quadratmeter Pfannenfläche 1 Cubikmeter Borsäurelösung, welche dabei eine Temperatur von ungefähr 80° C. erreicht. Man hält diesen Effect für bedeutend größer, als den, welchen man mit anderen Einrichtungen erlangen kann, — hat aber noch keine genauen Versuche angestellt, um die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Apparate mit einander zu vergleichen. Jedenfalls wird die Wärme der heizenden Dämpfe bei den langen Pfannen möglichst vollständig benutzt. Dieselben erfordern auch zur Herstellung einer gleich großen Verdampfungsfläche weniger Material als die aus mehreren kleinen Pfannen zusammengesetzten Systeme.

Während der Abdampfung wächst der Schwefelsäuregehalt der Lösung durch Oxydation ihrer Schwefelverbindungen allmälig. Dabei setzt sich am Boden der Pfannen Gyps ab, der täglich entfernt werden muß, weil er die Einwirkung der Wärme auf die Flüssigkeit und folglich deren Verdampfung hindert.

Man verdampft die Borsäurelösung bis auf 10° Bé. oder 1,075 specifisches Gewicht bei 80° C., und läßt sie dann in die Krystallisirgefäße ab. Diese sind durch Fig. 18 im Maßstab von $^1/_{100}$ dargestellt. Man fertigt sie aus Holz mit einem Bleifutter an. Sie sind etwa 0,8 Meter hoch, und ebenso weit im Lichten. Die Lösung wird ihnen durch Rinnen zugeführt, deren Querschnitt bei *a* sichtbar ist. Nach 3 Tagen ist die Krystallisation vollendet. Man zapft dann die Mutterlauge mit einem Heber ab und läßt sie durch die Canäle *b* in ein Reservoir zusammenfließen, aus dem sie fortwährend in die Abdampfpfannen zurückgegeben wird. Man siedet also vollständig auf. Die Borsäure setzt sich in dünnen Blättchen auf dem Boden und an den Wänden der Krystallisirgefäße ab,

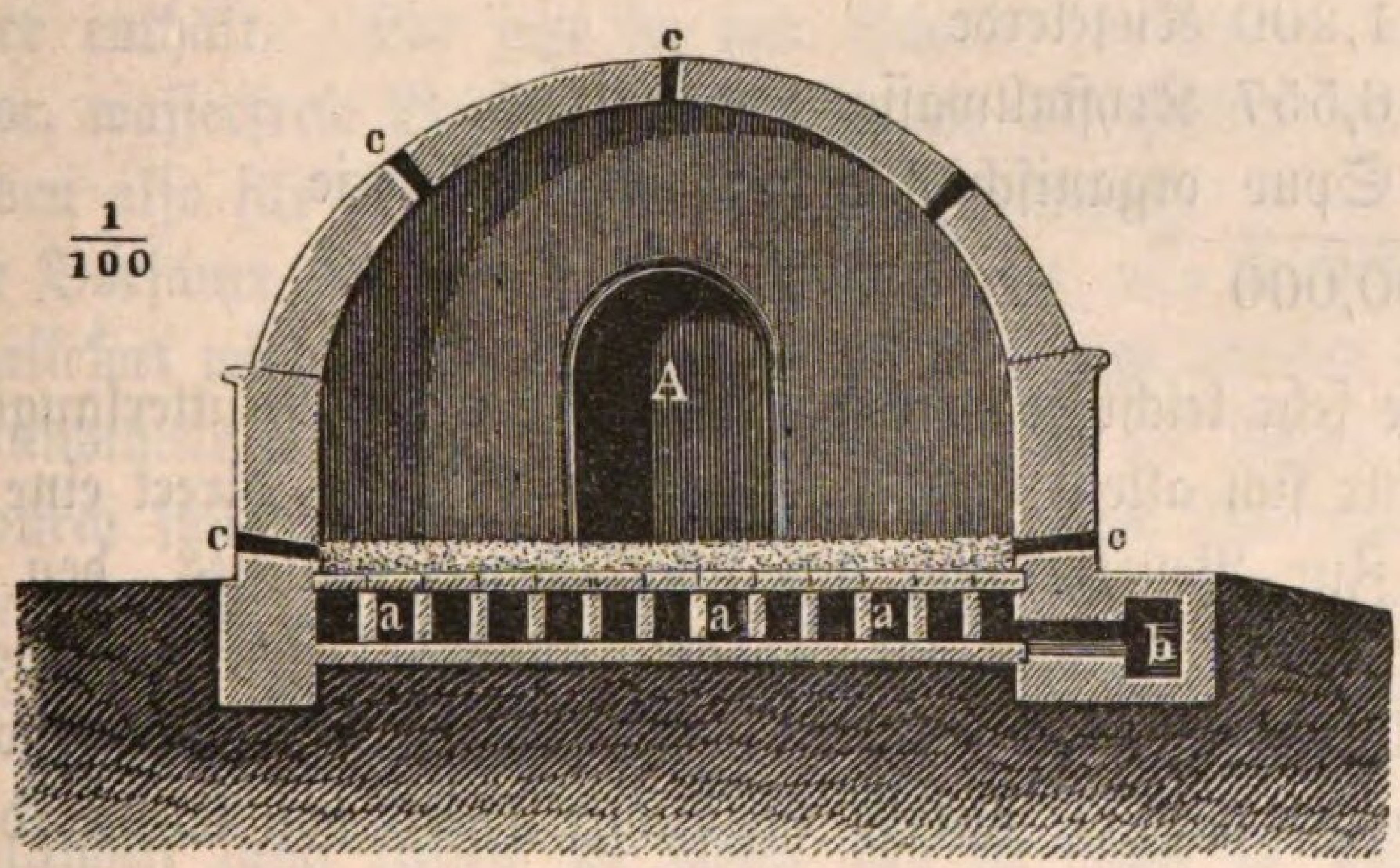
und wird, nachdem die Mutterlauge entfernt worden ist, herausgenommen und in Körbe gethan, in denen sie einige Zeit zum Abtropfen stehen bleibt. Darauf

Fig. 18.



bringt man sie in die Trockenräume, welche ebenfalls durch Dämpfe geheizt werden. Fig. 19 stellt den Querschnitt einer gemauerten Trockenkammer von 3,5

Fig. 19.



Meter Weite und 2,3 Meter Höhe dar. Deren Länge beträgt etwa 10 Meter. Die Sohle der Kammer besteht aus Backsteinen, welche durch hydraulischen Mörtel verbunden sind. Sie wird durch schmale Mauern *a* getragen, die mit den langen Seiten der Kammer parallel laufen, und zwischen denen Canäle bleiben, durch welche die von *b* kommenden, zur Heizung dienenden Dämpfe ihren Weg nehmen. Die Kammer ist mit einer Thüröffnung *A* versehen. Der nöthige Luftwechsel wird durch die kleinen Oeffnungen *c* befördert. Man breitet die Borsäure 0,05 bis 0,08 Meter hoch auf der Sohle aus und

wendet sie mehrmals täglich um. Nach Verlauf von 24 Stunden ist sie vollständig getrocknet und wird dann zur Versendung in Fässer verpackt.

d. Reinigung der Borsäure.

Wir haben oben gesehen, daß die Mutterlaugen, welche nach der Krystallisation der Borsäure übrig bleiben, nicht beseitigt, sondern immer wieder in die Abdampfpfannen zurück gegeben werden. Die in der Lösung enthaltenen fremden Salze gehen deshalb mit in das Product über, welches 16 bis 26 Proc. seines Gewichts davon aufnimmt. Nach der Behauptung französischer Boraxfabrikanten enthielt die toscanische Borsäure früher nur 8 bis 10 Proc. fremde Bestandtheile. Ihre Reinheit nahm von Jahr zu Jahr ab.

Wittstein fand in 100 Theilen derselben:

76,494	krystallisirte Borsäure
1,322	Schwefelsäure an Borsäure gebunden
8,508	schwefelsaures Ammoniak
2,632	schwefelsaure Talkerde
1,018	schwefelsaure Kalkerde
0,917	schwefelsaures Natron
0,365	schwefelsaures Eisenoxyd
0,320	schwefelsaure Thonerde
0,369	schwefelsaures Kali
Spur	schwefelsaures Manganoxydul
0,298	Chlorammonium
1,200	Kieselerde
6,557	Krystallwasser der Salze
Spur	organische stickstoffhaltige Materie
100,000	

Es würde sehr leicht sein, durch Beseitigung der Mutterlaugen, welche ohne Schwierigkeit für sich allein verarbeitet werden könnten, direct eine reine Borsäure zu erzielen. Zur Beurtheilung des schädlichen Einflusses, den die Zurückgabe dieser Laugen auf die Reinheit des Products ausübt, lassen wir zwei von Schmidt gemachte Analysen derselben folgen. Eine der Mutterlaugen wurde im Jahre 1850 von Abich, und die andere im Jahre 1855 von Schmidt selbst aus der Fabrik von Montecerboli entnommen. Bei 18° C. hatte die erste 1,0987 und die zweite 1,1046 specifisches Gewicht im leeren Raume.

In 100 Theilen enthielt die Mutterlauge

	vom Jahre	
	1850	1855
Schwefelsaures Ammoniak	5,328	9,667
Schwefelsaure Talkerde	4,116	1,843
Schwefelsaure Kalkerde	0,160	0,102
Schwefelsaures Kali	1,086	0,419
Schwefelsaures Natron	0,266	0,515
Chlorammonium	0,178	0,109
Ammoniak	0,159	0,614
Eisenoxyd und Thonerde	0,019	0,011
Manganoxyd und Kieselerde	Spur	Spur
Borsäure	1,754	3,094
Feste Bestandtheile	13,066	16,374
Krystallwasser der Borsäure	1,357	2,394
Anderweitig gebundenes und Lösungswasser	85,577	81,233
	100,000	100,001

Man ersieht aus vorstehenden Analysen, daß die Kosten einer besonderen Behandlung durch die Gewinnung der ansehnlichen Menge von Ammoniak, welches in der Mutterlauge enthalten ist, gedeckt werden könnten.

Durch die Darstellung einer reinen Borsäure wären ungefähr 20 Proc. der Transportkosten zu ersparen. Dieser Vortheil würde sich durch gänzliche oder theilweise Entwässerung noch bedeutend vergrößern lassen, da die krystallisirte Borsäure nur 56,4 Proc., die bei 100⁰ C. getrocknete ($BO_3 + HO$) aber fast 80 Proc. wasserfreie Säure enthält. Die jetzt in den Handel kommende unreine Waare hat nur 45 Proc. wasserfreie Borsäure. Mehr als die Hälfte der Kosten ihres Transports werden also für nutzlose Bestandtheile verwendet.

Die meiste Borsäure verbraucht man ungereinigt, wie sie von den toscanischen Fabriken geliefert wird. Wenn sie zu Zwecken benutzt werden soll, bei denen die fremden Bestandtheile nachtheilig sind, so wird sie in der Regel von den Consumenten selbst durch systematische Auswaschung oder durch Umkrystallisation nach Behandlung ihrer Lösung mit thierischer Kohle gereinigt. Zur Entfernung der Ammoniaksalze und der organischen Substanzen hat Clouet vorgeschlagen, die Borsäure mit 5 Proc. ihres Gewichts gewöhnlicher Salpetersäure zu benetzen, die Masse einige Stunden lang liegen zu lassen und sie dann zu calciniren. Die Salpetersäure kann durch Chilisalpeter ersetzt werden, wenn dessen Natron auf die beabsichtigte Verwendung der Borsäure nicht störend wirkt, also z. B. bei der Darstellung von Borax. Ein finanzieller Vortheil wird kaum von diesem Verfahren erwartet werden können.

5. Verbrauch.

Die größte Menge der Borsäure, welche überhaupt gewonnen wird, dient zur Darstellung von künstlichem Borax, dessen Verbrauch jetzt bedeutender ist, als der

des natürlichen. Erhebliche Quantitäten verwendet man bei der Fabrikation von Porcellan und anderen Thonwaaren. Dabei wird die Borsäure entweder der Masse zur Beförderung der Schmelzbarkeit zugesetzt, oder in die Kapseln gethan, um dampfförmig auf das darin befindliche Geschirr zu wirken und es zu glasiren. Auch zur Darstellung von Flintglas und von künstlichen Edelsteinen wird Borsäure verbraucht. Seit Kurzem benutzt man sie zur Bereitung von borsaurem Manganoxydul, welches als Siccativ für Firnisse und Oelfarben dient, sowie auch zur Darstellung eines schönen Chromoxydhydrates, welches als Farbe besonders in der Kattundruckerei verbraucht wird und unter den Namen Smaragdgrün, Pannetier's Grün, Vert-Guignet in den Handel kommt. Die Borsäure wird bei der Darstellung der Kerzen von Stearin und Paraffin in Wasser gelöst, zum Tränken der Dochte gebraucht. Sie schmilzt beim Brennen derselben zu kleinen Kugeln zusammen, welche die Asche aufnehmen und herabfallend mit sich führen. Auch als Arzneimittel wendet man sie zuweilen an. Die Borsäure wird seit einigen Jahren bei ihren bedeutendsten Anwendungen, nämlich bei der Fabrikation von Borax und von Thonwaaren häufig durch Tiza, Boronatrocalcit oder Tincalcit ersetzt. In Sèvres scheidet man die reinen Stücke dieser Mineralien aus und verwendet sie zur Porcellanmasse, während der unreine Rückstand zur Bereitung von braunem Email benutzt wird.

Der Verbrauch von Borsäure blieb unbedeutend, so lange deren Preise wegen des großen Aufwands für Brennmaterial noch weit höher als jetzt gehalten werden mußten. Als dann im Jahre 1828 die Heizung vermittelst der Soffionen in Anwendung kam und also das gesammte Material von der Natur geliefert wurde, sanken die Productionskosten bis auf einen sehr kleinen Betrag herab, und man ermäßigte die Verkaufspreise. In Folge davon verzehnfachte sich der Verbrauch alsbald und stieg seitdem fortwährend, obgleich die Preise im Verhältniß zu den Productionskosten immer noch übermäßig hoch sind.

Larderel producirte:

500000	Kilogr.	Borsäure	im	Zeitraum	von	1818	bis	Ende 1828
4667000	"	"	"	"	"	1829	"	" 1838
717000	"	"	"	Jahre 1839				
1000000	"	"	"	" 1846				
1667000	"	"	"	" 1857				
1800000	"	"	"	" 1860				

Die Production von Durval betrug nur:

7000	Kilogr.	Borsäure	im	Jahre	1851
44300	"	"	"	"	1855
102500	"	"	"	"	1856
166700	"	"	"	"	1858

Larderel hat einem englischen Handelshause in Livorno seine gesammte Production von Borsäure auf Lieferung für eine Reihe von Jahren zum Preise von 90 Franken pro 100 Kilogramm verkauft, mit der Bedingung, ohne Zustimmung des Käufers nicht mehr als 4 Millionen toscanische Pfund oder

ungefähr $1^1/_3$ Millionen Kilogramm jährlich fabriciren zu dürfen. Dadurch wurde auch der Handel mit Borsäure gleichsam monopolisirt, wie schon früher die Production. Das Monopol ist nun durch die glücklichen Erfolge von Durval gebrochen und seit Kurzem hat sich in Toscana eine Gesellschaft gebildet, welche ebenfalls Borsäure gewinnen will. Außerdem machen jetzt die oben besprochenen Borate der toscanischen Borsäure heilsame Concurrenz. Da nun auch der Lieferungsvertrag Larderel's bald abläuft und dann eine große Vermehrung seiner Production, wozu alle Mittel gegeben sind, in Aussicht steht, so darf man hoffen, daß die Preise der Borsäure in Kurzem sehr bedeutend fallen. Dieser merkwürdige Körper wird dann ohne Zweifel noch manche großartige Anwendungen finden, an die man nicht denken kann, so lange er übermäßig theuer ist.

6. Qualität.

Als fast alle Borsäure von einem einzigen Producenten in den Handel gebracht wurde und auch noch keine erhebliche Concurrenz anderer Materialien eingetreten war, mußten die Käufer Preis und Qualität der Waare ohne Weiteres acceptiren, wie sie Jener darbot. Eine technische Prüfung der Borsäure war deshalb nicht üblich. Nachdem sich nun die erwähnten Verhältnisse zu Gunsten der Consumenten geändert haben, ist zu erwarten, daß die Regulirung der Preise nach der Qualität durchgesetzt wird.

Der Handelswerth hängt nur vom Borsäuregehalt der Waare ab. Payen hat vorgeschlagen, denselben auf folgende Weise zu ermitteln, ohne jedoch zu sagen, ob das Verfahren bewährt ist.

Zunächst ist die Probe im Luftbad bei 40 bis 45° C. zu trocknen, um das hygroskopische Wasser aus dem Gewichtsverlust zu bestimmen. Darauf wird alle Borsäure mit Alkohol ausgezogen, und der Rückstand, welcher die fremden Bestandtheile enthält, getrocknet und gewogen. Zieht man das Gewicht des Wassers und des Rückstands von dem der Probe ab, so bleibt dasjenige der Borsäure und der in Alkohol löslichen fremden Körper, welche höchstens 1 Proc. ausmachen. Die Lösung soll dann concentrirt und mit der erforderlichen Menge von kaustischer Natronlauge versetzt werden, um alle Borsäure als Borax auszufällen. Nachdem dieses Salz mit Alkohol gewaschen und getrocknet ist, wird aus seinem Gewicht die Borsäure berechnet.

III. Der Borax.

1. Chemische Constitution.

Der wasserfreie Borax, welcher Boraxglas genannt wird, besteht aus:

1 Aeq. Natron	NaO	= 31,	und
2 „ Borsäure	$2BO_3$	= 70	
1 Aeq. Boraxglas	$NaO, 2BO_3$	= 101.	

Er enthält in 100 Theilen:

30,9 Natron und
69,1 Borsäure.

Im Handel kommen zwei verschiedene Sorten von gewässertem Borax vor, nämlich der gewöhnliche oder prismatische und der octaëdrische.

Der prismatische Borax findet sich als Mineral unter den Namen Tinkal, Tinkana, Pounxa, Swaga und Zala.

Er besteht aus:

1 Aeq. zweifach borsaurem Natron	$NaO, 2BO_3$	= 101, und
10 „ Wasser	$10HO$	= 90
1 Aeq. prismatischer Borax	$NaO, 2BO_3 + 10HO$	= 191

Er enthält in 100 Theilen:

52,9 zweifach borsaures Natron, und
47,1 Wasser.

Der octaëdrische Borax, welcher auch Juwelierborax oder Rindenborax genannt wird, besteht aus:

1 Aeq. zweifach borsaurem Natron	$NaO, 2BO_3$	= 101, und
5 „ Wasser	$5HO$	= 45
1 Aeq. octaëdrischer Borax	$NaO, 2BO_3 + 5HO$	= 146.

Er enthält in 100 Theilen:

69,18 zweifach borsaures Natron, und
30,82 Wasser.

2. Eigenschaften.

Der Tinkal bildet Krystalle (rhombische Säulen), welche dem monoklinoëdrischen System angehören. Er hat einen muscheligen Bruch, eine Härte von 2 bis 2,5 und ein specifisches Gewicht von 1,716. Sein Glanz steht zwischen dem des Glases und des Harzes. Er ist weiß, kommt aber auch zuweilen graulich, bläulich oder grünlich gefärbt vor. Er findet sich sowohl durchsichtig oder durchscheinend, als auch undurchsichtig. Er verwittert nach Sims an der Luft nur dann, wenn er nicht vollkommen frei von kohlensaurem Natron ist.

Der octaëdrische Borax bildet Krystalle (Octaëder), welche dem tesseralen System angehören. Er hat einen muscheligen Bruch, wie der Tinkal. Seine Härte ist etwas größer als die des Tinkals. Sein specifisches Gewicht ist 1,815. Er glänzt wie der Tinkal. Seine Krystalle sind farblos und durchsichtig, werden aber an feuchter Luft durch Aufnahme von Wasser weiß und undurchsichtig.

Der Borax schmeckt schwach alkalisch und ist geruchlos. Er verliert beim Erhitzen sein Wasser, indem er sich stark aufbläht und sich in eine weiße lockere Masse verwandelt, welche gebrannter Borax genannt wird. In anfangender Glühhitze schmilzt er, nachdem alles Wasser entwichen ist, zu einem durchsichtigen, farblosen, sehr zähen, nach dem Erkalten spröden Glase (Boraxglas) zusammen,

welches Metalloxyde aufzulösen vermag, und von denselben in so eigenthümlicher Weise gefärbt wird, daß dadurch sehr kleine Mengen der betreffenden Metalle mit voller Sicherheit zu erkennen sind. Das Glas wird an der Luft durch Anziehen von Wasser undurchsichtig.

Der Borax ist leicht löslich in Wasser. Nach Poggiale lösen 100 Theile Wasser:

bei 0° C.	2,8	Theile prismatischen Borax ($NaO, 2BO_3 + 10HO$)
„ 10	4,6	„ „ „
„ 20	7,9	„ „ „
„ 30	11,9	„ „ „
„ 40	17,9	„ „ „
„ 50	27,4	„ „ „
„ 60	40,4	„ „ „
„ 70	57,8	„ „ „
„ 80	76,2	„ „ „
„ 90	119,7	„ „ „
beim Sieden	201,4	„ „ „

Wenn man eine siedend gesättigte Boraxlösung von 30° Bé. oder 1,26 specifischem Gewicht langsam abkühlen läßt, so beginnt bei 79° C. die Krystallisation von octaëdrischem Borax und dauert fort, bis die Flüssigkeit die Temperatur von 56° C. erreicht hat. Bei weiterer Abkühlung scheidet sich der gewöhnliche 10 fach gewässerte Borax aus. Man hat beobachtet, daß die Lösung, wenn sie vor der Abkühlung einige Stunden lang gekocht wurde, eine größere Quantität von octaëdrischem Borax liefert, der in diesem Falle selbst noch in Temperaturen unter 56° C. herauskrystallisirt. Lösungen von nur 1,17 specifischem Gewicht geben beim Abkühlen nur 10 fach gewässerten Borax.

Die Lösung des Borax reagirt schwach alkalisch.

3. Vorkommen.

Der Borax kommt nur an wenigen Orten in der Natur vor. Er findet sich in Persien, in der Tartarei, in Tibet, Nepal, Indien und China im Wasser von Seen, aus welchem er in Folge der Verdunstung als 10 fach gewässertes Salz herauskrystallisirt. Nach Turner sollen diese Seen auch Kochsalz enthalten. Genaue Nachrichten über dieselben, aus denen man auf den Ursprung des Borax schließen könnte, sind unseres Wissens nicht vorhanden. Ferner kommt der Borax bei Potosi in Bolivia und auf der Insel Ceylon vor, und ist auch in Siebenbürgen und in der Gegend von Halberstadt aufgefunden worden. Vor Kurzem fand man ihn in bedeutender Menge in Californien, von Borsäure begleitet, wie wir bereits früher mitgetheilt haben. Eine geringe Menge von Borax ist in verschiedenen Mineralquellen enthalten.

4. Gewinnung.

Früher wurde der ganze Bedarf von Borax aus den Boraxseen gewonnen. Seitdem aber in Toscana bedeutende Quantitäten von Borsäure dargestellt und in anderen Ländern große Massen von künstlicher Soda zu sehr geringen Preisen fabricirt werden, bereitet man sehr viel Borax aus diesen Materialien.

Seit einigen Jahren werden auch anstatt der Borsäure große Mengen von natürlichen Kalkboraten und Natronkalkboraten dazu verwendet.

a. Gewinnung des Borax aus Seen.

Der Borax scheidet sich durch Verdunstung des Wassers der Boraxseen aus denselben in Krystallen ab, welche man nur zu sammeln braucht. Sie werden vor der Verpackung mit einer Masse überzogen, die sich fettig anfühlt. Dies geschieht vielleicht in der Absicht, die Verwitterung zu verhindern. Der Ueberzug, den man früher für eine mit erdigem Pulver vermengte Sodaseife hielt, enthält nach einer neueren Mittheilung von Bolley keine Seife, sondern ein Fett. Die in obiger Weise gewonnene Waare wird unter dem Namen roher Borax oder Tinkal in den Handel gebracht.

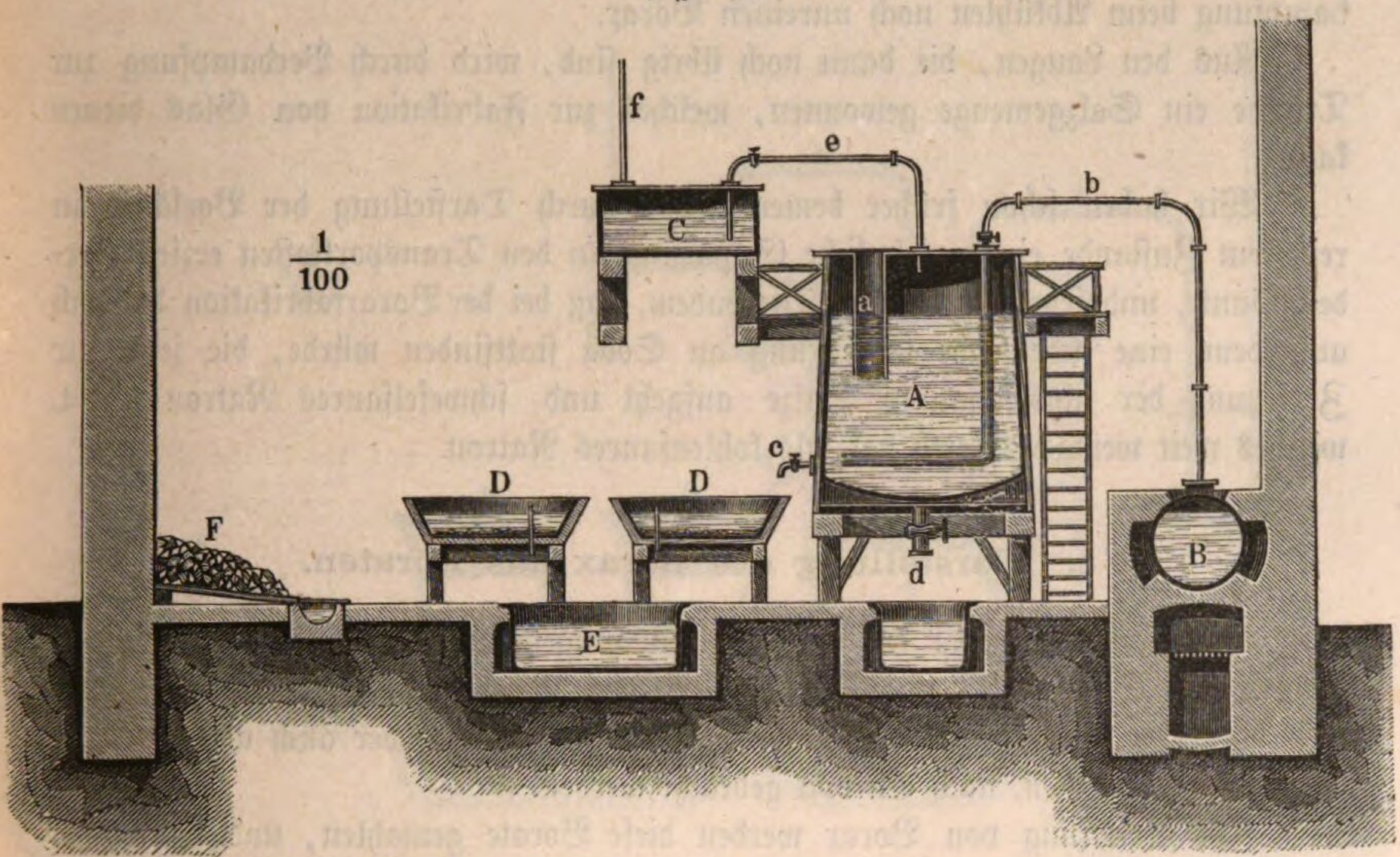
b. Darstellung des Borax aus Borsäure.

Der größte Theil aller Borsäure, die gewonnen wird, dient zur Bereitung von Borax. Das Verfahren, welches man dabei anwendet, ist sehr einfach, weil es genügt, Borsäure und kohlensaures Natron im gehörigen Mengenverhältniß zusammen in Wasser aufzulösen, um Borax zu erhalten.

Man bedient sich bei dieser Operation des durch Fig. 20 in $1/_{100}$ der wirklichen Größe dargestellten Apparates. *A* ist ein aus Holz angefertigtes mit Blei ausgefüttertes Gefäß, in welchem die Auflösung vorgenommen wird. Dasselbe ist luftdicht durch einen Deckel geschlossen, an dem sich das Rohr *a* befindet, welches etwa 0,5 Meter in die Flüssigkeit eintaucht, und dadurch gegen die Atmosphäre abgesperrt wird, aber doch zur Einführung der Materialien dienen kann. Von dem Dampfkessel *B* geht das mit einem Hahn versehene Rohr *b* in das Auflösungsgefäß *A* durch dessen Deckel hindurch, in den es luftdicht eingesetzt ist. *A* hat zwei Hähne, von denen der eine *c* zum Abfluß der geklärten Boraxlösung und der andere *d* an der tiefsten Stelle zum Ablassen des Restes dieser Lösung sammt den am Boden abgesetzten Unreinigkeiten dient. Von diesen trennt man die Boraxlösung durch Filtration und Auswaschung. Beim Beginn der Operation wird zunächst das nöthige Wasser eingebracht, dann Dampf zur Erwärmung auf 100° C. zugelassen, und darauf die gehörige Menge kohlensaures Natron eingetragen. Sobald das Letztere gelöst ist, setzt man die rohe Borsäure in Portionen von etwa 10 Pfund nach und nach zu. Dabei verbraucht man auf 100 Theile Borsäure 110 bis 120 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron, oder dessen Aequivalent an wasserfreier Soda. Während des Eintragens der Borsäure entweicht die

Kohlensäure unter heftigem Aufbrausen, und man muß sehr vorsichtig verfahren, um das Herausfließen der Lösung aus dem Rohr *a* zu vermeiden. Zugleich mit

Fig. 20.



der Kohlensäure entwickelt sich das in der rohen Borsäure enthaltene Ammoniak. Es kann bei der beschriebenen Einrichtung des Auflösungsgefäßes als Salmiak oder schwefelsaures Ammoniak gewonnen werden, indem man die entweichenden Gase vermittelst des Rohres *e* in Salzsäure oder Schwefelsäure leitet, welche sich im Bleigefäß *C* befindet. Sie hält das Ammoniak zurück, während die Kohlensäure durch das Rohr *f* entweicht.

Das Mengenverhältniß des Wassers zu den Materialien wird so geregelt, daß sich eine Boraxlösung von 20 bis 22° Bé. bildet. Nachdem die Auflösung vollendet ist, läßt man 10 bis 12 Stunden lang absetzen und zieht dann die klar gewordene Flüssigkeit in die aus Blei verfertigten und in Holzkasten eingesetzten Krystallisirbehälter *D* ab. Da dieselben offen sind, so geht die Krystallisation rasch von Statten, und ist, je nach der Temperatur der Atmosphäre, in 36 bis 72 Stunden vollendet. Nachdem die Mutterlauge in das Reservoir *E* abgelassen, werden die Boraxkrystalle herausgenommen, und auf einer Bühne *F* zum Abtropfen ausgebreitet.

Die Mutterlaugen setzt man anfangs bei den folgenden Operationen zu. Da aber die rohe Borsäure eine bedeutende Menge von schwefelsauren Salzen enthält, welche sich bei der Sättigung mit kohlensaurem Natron zersetzen, so findet sich nach wenigen Operationen so viel schwefelsaures Natron in den Laugen, daß dasselbe herauskrystallisirt. Da dessen Löslichkeit bei 33° C. am größten ist, so beginnt seine Krystallisation erst, nachdem die des Borax fast vollendet. Man zieht deshalb die Laugen, wenn sie genug schwefelsaures Natron enthalten, vom Borax in

andere Krystallisirgefäße ab, sobald ihre Temperatur bis auf 33° C. gesunken ist. So erhält man das bei weiterer Abkühlung krystallisirende Glaubersalz getrennt. Die nach seiner Ausscheidung bleibenden Mutterlaugen geben nach gehöriger Abdampfung beim Abkühlen noch unreinen Borax.

Aus den Laugen, die dann noch übrig sind, wird durch Verdampfung zur Trockne ein Salzgemenge gewonnen, welches zur Fabrikation von Glas dienen kann.

Wir haben schon früher bemerkt, daß durch Darstellung der Borsäure in reinerem Zustande eine ansehnliche Ersparung an den Transportkosten erzielt werden könnte, und sehen nun aus Vorstehendem, daß bei der Boraxfabrikation dadurch außerdem eine bedeutende Ersparung an Soda stattfinden würde, die jetzt zur Zersetzung der schwefelsauren Salze aufgeht und schwefelsaures Natron bildet, welches weit weniger Werth hat, als kohlensaures Natron.

c. Darstellung des Borax aus Boraten.

Bei der Abhandlung der Borsäure ist mitgetheilt worden, daß seit einigen Jahren aus Südamerika und Afrika bedeutende Mengen von Mineralien, welche aus borsaurer Kalkerde und zweifach borsaurem Natron, oder auch aus ersterem Salze allein bestehen, nach Europa gebracht werden.

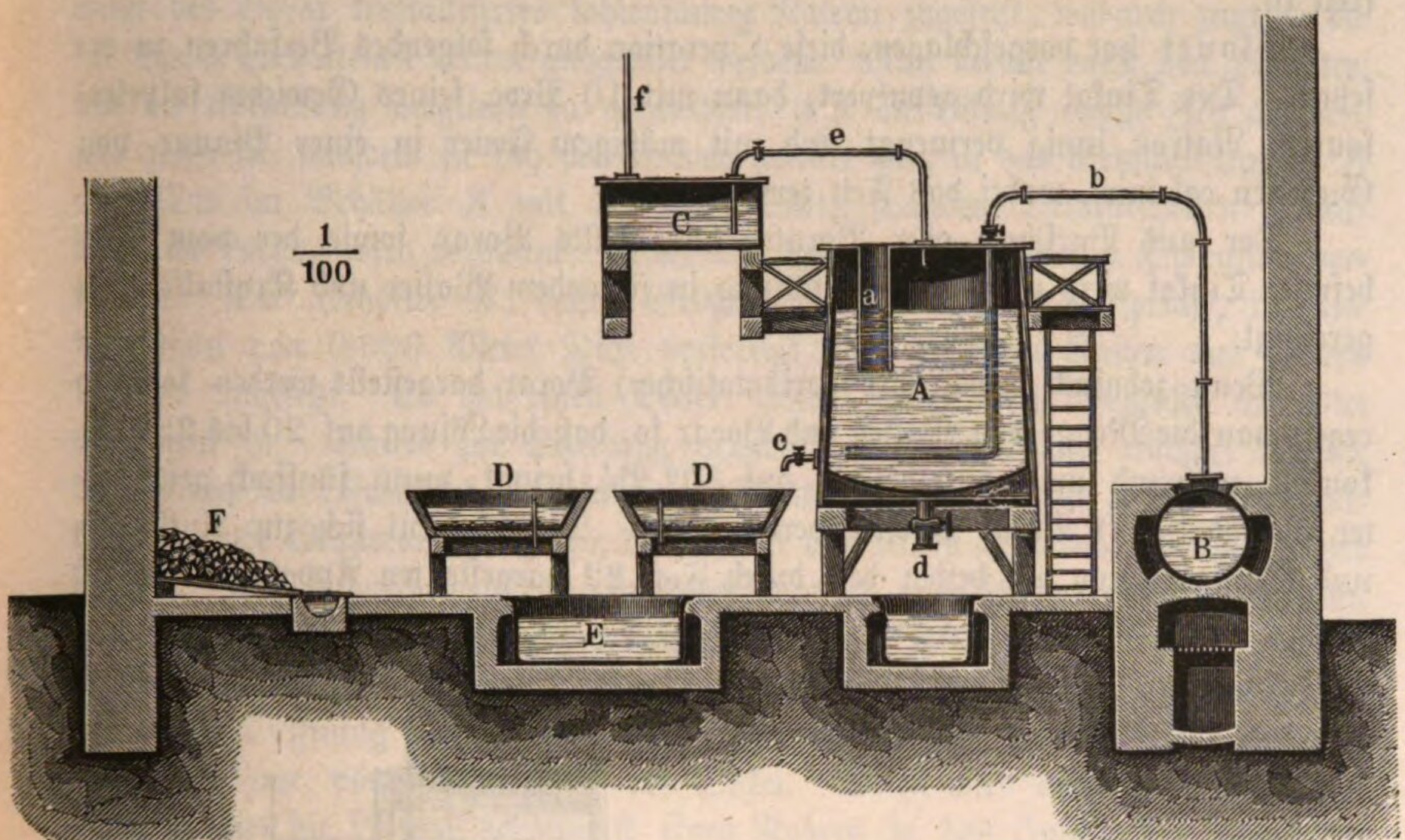
Zur Bereitung von Borax werden diese Borate gemahlen, und dann mit Wasser erhitzt, um sie möglichst fein zu vertheilen. Darauf setzt man so viel kohlensaures Natron zu, als zur vollständigen Zerlegung der vorhandenen borsauren Kalkerde erforderlich ist, erhitzt noch einige Zeit bis zu 100° C., läßt absetzen und zieht die erhaltene Boraxlösung klar zur Krystallisation ab. Der kohlensaure Kalk wird ausgewaschen, und die ablaufende schwache Lösung anstatt Wassers zur folgenden Operation verwendet.

Wenn die Borate viel Gyps enthalten, was häufig vorkommt, so ist das obige Verfahren unvortheilhaft, weil eine entsprechende Menge von kohlensaurem Natron zur Bildung von Glaubersalz aufgeht, welches einen geringeren Werth hat und dessen Trennung vom Borax die Operation complicirt. Es ist dann besser, die borsaure Kalkerde zunächst durch Kochen mit der nöthigen Menge von verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen. Die vom Gyps getrennte Flüssigkeit enthält den ursprünglich im Material gewesenen Borax und die Borsäure, welche an Kalkerde gebunden war. Man setzt ihr das erforderliche Natron zu, um mit der abgeschiedenen Borsäure ebenfalls Borax zu bilden, oder man läßt vor der Sättigung einen Theil der freien Borsäure herauskrystallisiren, wenn man dieselbe vortheilhaft verwenden kann. Anstatt der Schwefelsäure kann Salzsäure zur Zersetzung der borsauren Kalkerde benutzt werden. Dann muß man aber die Borsäure vor der Sättigung aus der Lösung krystallisiren lassen, um sie von dem gebildeten Chlorcalcium, welches sich mit kohlensaurem Natron zersetzt, zu trennen. Wegen der hiermit verbundenen Verluste kann dies Verfahren nur dann vortheilhaft sein, wenn der Preisunterschied zwischen Salzsäure und Schwefelsäure sehr groß ist.

Zu den vorstehenden Operationen dient derselbe Apparat, welcher zur Darstellung des Borax aus Borsäure angewendet wird. Es ist nur nöthig, am Auf-

lösungsgefäß *A* (Fig. 21), einen zweiten Hahn über *c* anzubringen, weil das unlösliche Kalksalz einen viel größeren Raum einnimmt, als die geringe Menge der

Fig. 21.



Unreinigkeiten, welche aus Borsäure zurückbleiben. Das zur Aufsammlung des Ammoniaks bestimmte Gefäß *C* ist bei der Verarbeitung von Boraten, in denen diese Base fehlt, überflüssig.

Die Quantitäten von Säure und von Natron, welche zu verwenden sind, müssen nach den wechselnden Mengen von Kalkborat, die sich im Material finden, berechnet werden.

d. Reinigung des Borax.

Schon seit langer Zeit hat man den aus Seen gewonnenen rohen Borax (Tinkal) in Europa fabrikmäßig durch Umkrystallisation raffinirt. Zuerst wurde dieser Industriezweig in Venedig betrieben, weshalb der raffinirte Borax noch heute mit dem Namen venetianischer Borax bezeichnet wird. Von dort kam das Geschäft nach Holland, und später auch in andere Länder. Die Fabrikanten hielten früher das Reinigungsverfahren geheim. Der Tinkal muß zunächst einer vorbereitenden Operation unterworfen werden, um seinen Ueberzug von Fett zu entfernen. Dies geschieht mit kaustischem Natron oder mit kaustischem Kalk.

Im ersten Falle wird der Tinkal gepulvert, dann in ein Faß mit durchlöchertem Boden gebracht und so lange mit einer Aetznatronlauge von 1,034 specifischem Gewicht ausgewaschen, als dieselbe noch gefärbt abläuft. Wenn man sich dagegen des Aetzkalks bedienen will, so übergießt man den zerkleinerten Tinkal zunächst mit Wasser, und setzt dann nach und nach unter Umrühren 1 Procent seines

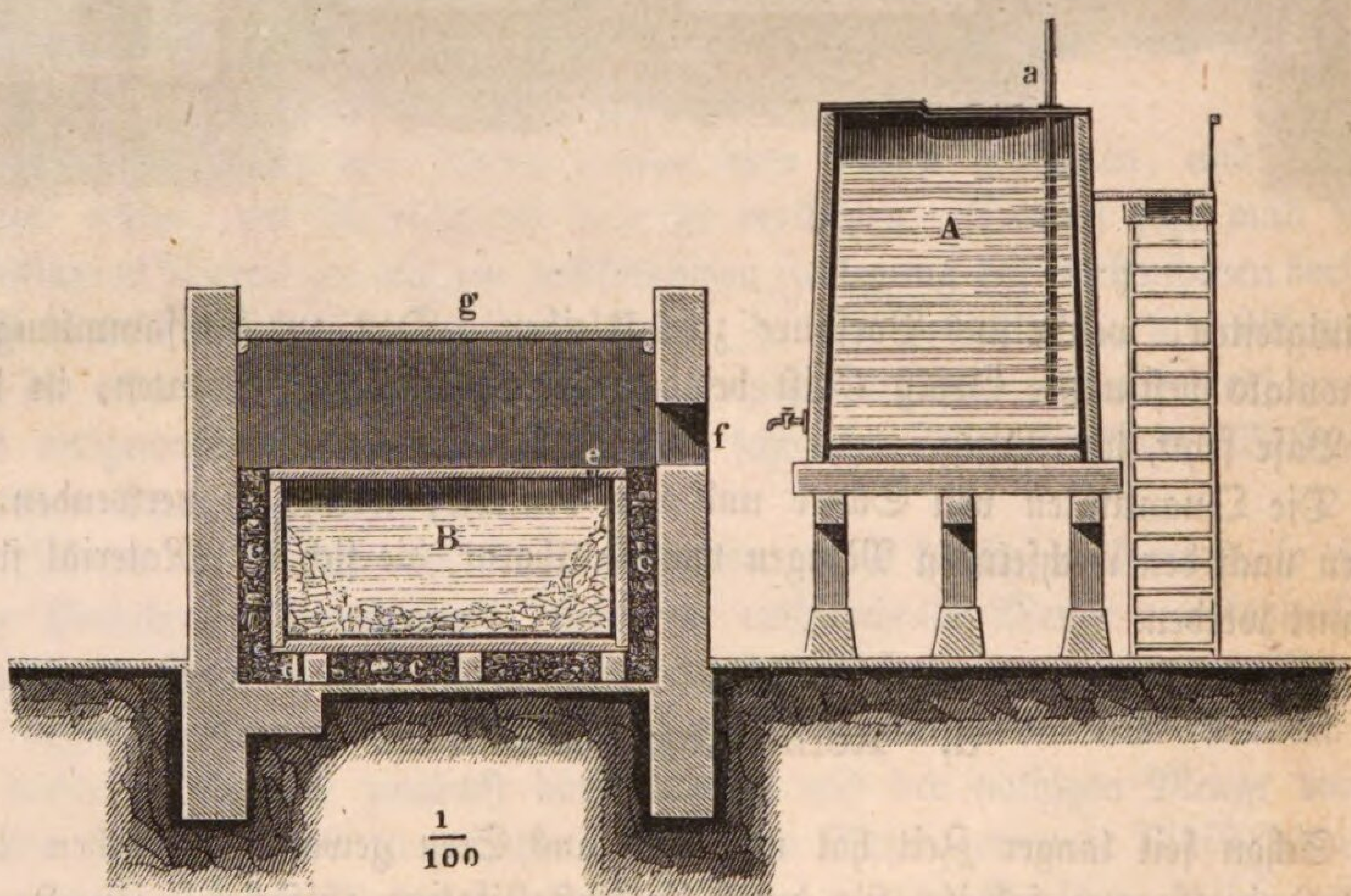
Gewichts gelöschten Kalk zu, der mit dem Fett eine unlösliche Kalkseife bildet. Die trübe Flüssigkeit wird abgelassen, und nachdem sie sich geklärt hat, von Neuem auf den Tinkal gegeben, bis derselbe durch wiederholte Abwaschungen vom Fett befreit ist.

Clouet hat vorgeschlagen, diese Operation durch folgendes Verfahren zu ersetzen. Der Tinkal wird gepulvert, dann mit 10 Proc. seines Gewichts salpetersaurem Natron innig vermengt und mit mäßigem Feuer in einer Pfanne von Gußeisen calcinirt, wobei das Fett zerstört wird.

Der aus Borsäure oder Boraten dargestellte Borax sowie der vom Fett befreite Tinkal wird nun durch Auflösung in siedendem Wasser und Krystallisation gereinigt.

Wenn zehnfach gewässerter (prismatischer) Borax dargestellt werden soll, so regelt man die Menge von Wasser und Borax so, daß die Lösung auf 20 bis 22° Bé. kommt, während man dieselbe bis auf 30° Bé. bringt, wenn fünffach gewässerter (octaëdrischer) Borax bereitet werden soll. Man bedient sich zur Auflösung und Krystallisation am besten des durch Fig. 22 dargestellten Apparates. *A* ist

Fig. 22.



ein hölzerner, mit Blei ausgefütterter Behälter von 1,6 bis 2 Meter Durchmesser, und von 2,3 bis 3 Meter Höhe, in welchen ein Dampfrohr *a* beinahe bis auf den Boden geführt ist. Nachdem man das zur Lösung bestimmte Wasser in denselben eingebracht hat, leitet man Dampf zu und trägt dann nach und nach den Borax ein. Man bedient sich dabei eines aus Eisenblech oder Blei gefertigten durchlöcherten Korbes, der an einer in Rollen laufenden Kette hängt. Er wird bis unter den Wasserspiegel eingesenkt und dann fortwährend mit Borax voll gehalten, bis die zur Operation bestimmte Menge vollständig gelöst ist. Da die sich bildende Lösung zu Boden sinkt und oben beim Borax durch frische Flüssigkeit ersetzt wird, so geht die Operation sehr rasch von Statten, und der Arbeiter hat seine

Aufmerksamkeit nur darauf zu richten, daß der Korb beständig mit Borax voll erhalten wird. Da man die Erfahrung gemacht hat, daß zur Erzielung großer Krystalle die Lösung mehr Alkali enthalten muß, als dem doppelt borsauren Natron entspricht, so werden 5 Procent, nach anderen Angaben sogar 12 Procent vom Gewicht des Borax krystallisirtes kohlensaures Natron zugesetzt, wodurch zugleich die im Borax enthaltenen Erden ausgefällt werden. Man bedeckt dann den Behälter, um die Abkühlung möglichst zu vermeiden, läßt die Lösung einige Zeit absetzen, und zapft sie, nachdem sie sich vollkommen geklärt hat, in das Krystallisirgefäß *B* ab. Die im Behälter *A* mit den ausgefällten fremden Bestandtheilen zurückbleibende Lösung wird verdünnt, filtrirt und dann zu einer neuen Operation verwendet. Der Behälter *B*, dessen Größe derjenigen von *A* entspricht, ist aus Bleitafeln von 0,006 Meter Dicke verfertigt und in einen Kasten aus starken Bohlen eingesetzt. Er hat einen Deckel, dessen innere Seite ebenfalls mit Blei überzogen ist. Da es zur Erzielung großer Krystalle durchaus nöthig, daß die Abkühlung der Lösung sehr langsam von Statten geht, so ist der Krystallisirbehälter mit einer Mauerung umgeben, die überall von seinen Wänden etwa 0,2 Meter absteht. Der dadurch gebildete Zwischenraum ist mit Kohlenpulver ausgefüllt. Um diese Ausfüllung auch unter dem Boden des Krystallisirbehälters möglich zu machen, ruht derselbe auf den Balken *d*. Nachdem die Lösung durch die im Deckel befindliche Oeffnung *e* eingelassen worden ist, schließt man diese Oeffnung und legt eine dicke Lage von Tüchern auf den Deckel. Dann wird auch die Oeffnung *f*, durch welche die Lösung vermittelst eines Rohres in das Innere des Apparates eingeführt wurde, zugemacht und der aus starken Bohlen verfertigte Deckel *g* aufgelegt.

In Fabriken, in welchen man mit mehreren Krystallisationsgefäßen arbeitet, stellt man jedes derselben isolirt auf, damit die Krystallisation im einen nicht durch die Erschütterung gestört werden kann, welche bei Herausnahme der Krystalle aus dem anderen stattfindet.

Während der Krystallisation bedeckt sich die Lösung mit einer dünnen Schicht von Wasser, welches sich durch Condensation der aus der Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe bildet. Dadurch wird die Entstehung kleiner Krystalle an der Oberfläche der Lösung vermieden, die sonst herabsinken und sich am Boden agglomeriren würden.

Bei der Darstellung von prismatischem Borax läßt man die Flüssigkeit bis auf ungefähr 27° C. abkühlen, wozu je nach der Temperatur der Atmosphäre 16 bis 28 Tage erforderlich sind. Eine weitere Abkühlung vermeidet man, weil man die Erfahrung gemacht hat, daß sich dabei der Borax etwas gefärbt ausscheidet. Man öffnet die Deckel, zieht die Mutterlauge vermittelst eines Hebers möglichst schnell ab und läßt den zurückbleibenden Rest derselben von einem Schwamm aufsaugen. Um die zu schnelle Abkühlung, durch welche die Krystalle rissig werden würden, zu verhindern, deckt man den Behälter wieder zu. Erst nach mehreren Stunden werden die Krystalle vorsichtig mit Hülfe von verstahlten Meißeln los gemacht, herausgenommen und auf einer Abtropfbühne ausgebreitet, um an der Luft zu trocknen. Nach 24 Stunden werden sie ausgelesen und in

Kisten von weißem Holz, die etwa 60 Kilogramm fassen und mit blauem Papier ausgelegt sind, verpackt.

Wenn man die Krystallisirgefäße mit Lauge von 30° Bé. zur Darstellung von octaëdrischem Borax gefüllt hat, so darf man die Lösung nur bis auf 56° C. abkühlen lassen, wozu je nach der äußeren Temperatur fünf bis acht Tage erforderlich sind. Ein weiteres Sinken der Temperatur würde, wie wir oben gesehen haben, die Bildung von prismatischem Borax veranlassen, weshalb man beim Abziehen der Mutterlauge möglichst rasch verfahren muß. Der octaëdrische Borax wächst bei der Krystallisation so fest zusammen, daß er harte klingende Platten mit hervorspringenden Krystallspitzen bildet. Diese müssen mit einem Hackmesser abgehauen werden, wegen eines Vorurtheils der Consumenten, welche den octaëdrischen Borax für geschmolzen halten, und den geringeren prismatischen zu kaufen wähnen, wenn die Krystallspitzen noch vorhanden sind.

Nach Knapp soll der aus Borsäure und kohlensaurem Natron dargestellte Borax leicht den Fehler annehmen, daß er beim Erhitzen nach den Spaltungsflächen der Krystalle Risse bekommt, sich zerbröckelt und beim Gebrauch zum Löthen fortspringt. Durch eine sehr langsame, ganz ungestörte Krystallisation wird dieser Uebelstand vermieden. Er soll auch durch einen Zusatz von Tinkal vor der Umkrystallisation beseitigt werden, was indessen nicht leicht erklärlich scheint.

5. Verbrauch.

Viele Anwendungen des Borax beruhen auf seiner Eigenschaft, in der Glühhitze die Metalloxyde aufzulösen, wobei einfach borsaures Natron entsteht, und das zweite Aequivalent Borsäure mit dem Oxyd eine schmelzbare Verbindung bildet. Dies Verhalten wird zur Erkennung der Metalloxyde durch Löthrohrversuche benutzt. Eine große Menge Borax dient zum Löthen, wobei er kraft der oben erwähnten Eigenschaft die mit Oxyd bedeckten Flächen der Metalle blank macht, was zu deren Vereinigung nöthig ist. Ferner wird der Borax bei der Herstellung verschiedener Metalllegirungen gebraucht, deren Oberfläche er beim Schmelzen bedeckt und vor Oxydation schützt. Auch bei der Ausscheidung von Metallen aus ihren Erzen kann er als Flußmittel dienen. In Südamerika wird roher Borax (Quemason genannt) zum Kupferschmelzen benutzt.

Bedeutende Mengen Borax werden zur Fabrikation von Thonwaaren, verschiedenen Glassorten, Glasflüssen und Email verbraucht. In Verbindung mit Metalloxyden dient er zur Herstellung schmelzender Farben. Beim Entschälen der Seide kann er die Seife ersetzen. Mit Schelllack bildet der Borax einen in Wasser löslichen Firniß, und mit Caseïn giebt er eine Flüssigkeit, die stark klebt und anstatt der Lösung von arabischem Gummi dienen kann. Auch beim Färben der Goldwaaren findet er Anwendung.

6. Qualität.

Der Borax soll schön weiß, nicht gelblich sein und schwach alkalisch schmecken. Er enthält häufig als Verunreinigungen folgende fremde Körper:

1. Salpetersaures Natron, welches sich beim Versetzen mit Schwefelsäure und Indigolösung durch Entfärbung der letzteren zu erkennen giebt.
2. Alkalische Erden, die durch kohlensaures Natron weiß gefällt werden.
3. Chlornatrium, welches beim Versetzen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd einen weißen Niederschlag von Chlorsilber bildet.
4. Schwefelsaures Natron. Dasselbe ist durch den weißen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt zu finden, den es beim Zusatz von Salpetersäure und Chlorbaryum hervorbringt.
5. Phosphorsaures Natron, von dem in England bis zu 20 Proc. im Borax gefunden sein sollen. Es giebt beim Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak und Salpetersäure einen gelben Niederschlag.

Eine technische Prüfungsmethode, welche den Gehalt des Borax an zweifach borsaurem Natron oder seinem wesentlichen Bestandtheil, nämlich Borsäure, direct angiebt, ist bis jetzt nicht bekannt. Dagegen läßt sich sein Natron leicht durch das alkalimetrische Verfahren, das ist durch Sättigung seiner Lösung mit titrirter Schwefelsäure bestimmen. Die dabei frei werdende Borsäure färbt Lackmustinctur, welche man der Flüssigkeit zusetzt, nur weinroth, während nach vollendeter Zersetzung des Borax ein kleiner Ueberschuß von Schwefelsäure eine nicht zu verkennende hellrothe Färbung hervorbringt. Das Nähere über die alkalimetrischen Prüfungen werden wir bei Abhandlung der Alkalien mittheilen. Indem wir darauf verweisen, bemerken wir, daß das gefundene Natron mit 3,258 multiplicirt werden muß, um den Gehalt an wasserfreiem Borax zu geben. Dabei ist im Auge zu behalten, daß diese Bestimmung nur dann richtig sein kann, wenn alles Natron, welches durch die alkalimetrische Probe angezeigt wird, mit Borsäure zu zweifach borsaurem Natron verbunden ist.

IV. Das Kochsalz.

1. Chemische Constitution.

Das Kochsalz besteht aus:

1 Aeq. Natrium	Na = 23,00	und
1 „ Chlor	Cl = 35,46	
1 Aeq. Chlornatrium	Na Cl = 58,46	

Es enthält also in 100 Theilen 39,34 Natrium und 60,66 Chlor.

2. Eigenschaften.

Das Kochsalz ist fest und hat eine Härte von 2,5. Sein specifisches Gewicht ist 2,1 bis 2,257. Es ist farblos, durchsichtig und glasglänzend, erscheint aber in Folge seines Aggregatzustandes gewöhnlich durchscheinend oder undurchsichtig und weiß. Es schmeckt rein salzig und ist geruchlos. Es absorbirt die Wärmestrahlen nicht, sondern läßt nach Versuchen, die Melloni mit reinem Stein-

salz angestellt hat, von 100 derselben 92 durch. Die übrigen 8 gehen durch Reflexion an den beiden Grenzflächen verloren.

Das Kochsalz schmilzt in schwacher Rothglühhitze und verdampft in noch höherer Temperatur. Geschmolzenes Kochsalz nimmt beim Erstarren ein krystallinisches Gefüge an.

Es löst sich leicht in Wasser auf und seine Lösung zeigt neutrale Reaction. Seine Löslichkeit vergrößert sich nicht bedeutend durch Erhöhung der Temperatur. Nach Poggiale lösen 100 Theile Wasser bei 0° C. 35,52 und bei 109,7° C. nur 40,35 Theile Kochsalz auf. Nach Bischof verändert es seine Löslichkeit durch einen Druck bis zu 40 Atmosphären nicht. Sehr starker Weingeist löst nur eine ganz geringe Menge von Kochsalz auf. Nach Wagner können 100 Theile Weingeist von 95,5 Procent 0,172 Theile Kochsalz, und 100 Theile Weingeist von 75 Procent bei 15° C. 0,7 Theile, bei 71,5° C. aber 1,03 Theile Kochsalz aufnehmen.

Die Krystallform des Kochsalzes ist tesseral. Es krystallisirt aus seiner Auflösung in Wasser bei Temperaturen über 0° C. ohne Aufnahme von Krystallwasser in Würfeln, deren Lamellen bei rascher Krystallisation eine geringe Menge der Lösung einschließen. Solche Krystalle verknistern, wenn man sie bis zu 225° C. erhitzt. Sie werden dann durch den entstehenden Wasserdampf, welcher bei dieser Temperatur einen Druck von 25 Atmosphären ausübt, zersprengt. Bei einer Temperatur unter — 10° C. schießen aus gesättigter Kochsalzlösung große sechsseitige Tafeln oder Säulen an, welche 1 Aeq. Kochsalz und 4 Aeq. Krystallwasser enthalten. Wenn dieselben über — 10° C. erwärmt werden, so zerfallen sie in ein Haufwerk von wasserfreien Kochsalzwürfeln und in gesättigte Kochsalzlösung. Aus Lösungen, welche phosphorsaure Salze enthalten, krystallisirt das Kochsalz in Octaëdern.

3. Vorkommen.

Das Kochsalz ist, sowohl in festem als auch in aufgelöstem Zustande, in größter Menge über die ganze Erde verbreitet.

Als Steinsalz nimmt es einen sehr wesentlichen Antheil an der Zusammensetzung der Erdrinde. In vielen Gegenden finden sich ausgedehnte und mächtige Lager, Flötze oder Stöcke, welche aus reinem Salz oder aus salzhaltigem Gyps, Anhydrit, Sandstein, Mergel oder Thon (sogenanntem Salzthon) bestehen. Im Salzgebirge kommen häufig ansehnliche Mengen von Bitumen vor. Die reinen Salzstöcke und Salzflötze sind oft mit Salzthon bedeckt, und an vielen Orten sind zahlreiche übereinanderliegende Steinsalzflötze aufgefunden, welche mit Lagern von Salzthon abwechseln. Das Steinsalz kommt in fast allen Gesteinsgruppen vor, und zwar in der Regel in Begleitung von Anhydrit und Gyps. Viele mächtige Steinsalzlager gehen zu Tage aus, viele andere sind in neuerer Zeit in bedeutender Tiefe durch Bohrarbeiten aufgefunden worden.

Es ist nicht möglich, hier eine vollständige Uebersicht der bis jetzt bekannten Salzablagerungen zu geben. Wir müssen uns darauf beschränken, einzelne Beispiele für die verschiedenen Gebirgsformationen anzuführen, an denen man erken-

nen wird, daß uns die Natur unerschöpfliche Mengen von Kochsalz dargeboten hat. Wir beginnen mit der Molassegruppe, der jüngsten, in welcher Steinsalzlager bekannt sind. In derselben befinden sich die berühmten Ablagerungen von Wieliczka und Bochnia in Galizien am nördlichen Abhang der Karpathen, auf welchen schon seit 800 Jahren Bergbau betrieben wird. Das dort gewonnene Steinsalz kommt so rein aus den Gruben, daß es ohne Weiteres zu jedem Gebrauch verwendbar ist. Die Gruben haben bereits eine Tiefe von 400 Metern erreicht, ohne das Salzlager zu durchsinken. Auch am südlichen Abhange der Karpathen finden sich viele Steinsalzablagerungen unter ähnlichen Verhältnissen. Ebenso sind in Toscana, Calabrien und Sicilien solche Lager von großer Ausdehnung bekannt, welche zum Theil durch Tagebau betrieben werden.

Der älteren Kreidegruppe gehört der ungefähr 130 Meter breite, 250 Meter lange und in unbekannte Tiefe niedersetzende reine Salzstock an, welcher in der spanischen Provinz Catalonien bei Cardona in den Pyrenäen durch Tagebau abgebaut wird. Auch in Deutschland sind mehrere Steinsalzlager in der Kreidegruppe bekannt.

In den oberen Lagen der Juragruppe finden wir in den österreichischen und baierischen Alpen die bedeutenden Salzstöcke von Hall, Hallein, Aussee, Ischl und Berchtesgaden, deren Mächtigkeit von 200 bis über 500 Meter nachgewiesen wurde, ohne dabei das Liegende des Salzes zu erreichen. In den unteren Lagen derselben Gesteinsgruppe kommt bei Bex in der Schweiz ein mächtiger gangförmiger Stock von Anhydrit vor, welcher durchschnittlich 450 Kilogramm Salz im Kubikmeter enthält.

In der Triasgruppe, und zwar im Keuper, sind die Steinsalzlager von Dieuze und Vic im östlichen Frankreich, deren Ausdehnung auf eine Länge von 25000 Meter bekannt ist. Man hat daselbst bis jetzt 13 über einander liegende Salzflötze durchsunken, welche zusammen eine Mächtigkeit von 68 Meter haben, und durch Thonlager von einander getrennt sind, deren Gesammtmächtigkeit 37 Meter beträgt. Das oberste Salzlager liegt ungefähr 55 Meter unter der Erdoberfläche. Auch die mächtigen englischen Steinsalzlager bei Northwich und Droitwich gehören der Triasgruppe an. In den Gruben von Stoke Prior bei Droitwich wurden bereits fünf über einander liegende Salzflötze durchsunken, von denen jedes der beiden tiefsten über 10 Meter mächtig ist. Ebenso sind in Deutschland viele bedeutende Steinsalzlager in der Triasgruppe aufgefunden worden. Bis zum Jahre 1816 waren daselbst nur die Salzstöcke der baierischen und österreichischen Alpen bekannt, und im übrigen Deutschland wurde alles Salz aus Soolquellen gewonnen. Zwar hatte Borlach schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts ausgesprochen, daß sich überall wo Salzquellen sind, auch Steinsalz finden müsse; aber es gelang ihm nicht, dasselbe durch seine Versuche bei Artern, Kösen und Dürrenberg aufzufinden, obwohl er an letzterm Orte bis auf 860 Fuß Teufe niederging. Die Versuche hatten indessen das wichtige Resultat, daß starke Soolquellen angehauen wurden, auf deren Benutzung Borlach an den genannten Orten Salinen gründete. Im Jahr 1812 nahm v. Langsdorf den Gedanken Borlach's wieder auf und es wurden auf seine Veranlassung in Würtemberg Arbeiten zur Aufsuchung von Steinsalz vorgenommen, die 1816 zur Entdeckung eines mächti-

gen Lagers im Muschelkalk bei Jaxtfeld führten und die Entstehung der reichen Neckarsalinen zur Folge hatten. Bald darauf fand man bedeutende Steinsalzablagerungen bei Dürrheim, Schwenningen, Rottenmünster, schwäbisch Hall, Wimpfen u. s. w., welche sämmtlich dem Muschelkalk angehören und jetzt zum Theil durch Bergbau abgebaut werden. Ganz besonders unternehmend und thätig für die Auffindung von Salzlagern war von Glenk, der 54 Bohrlöcher von zusammen 33760 Fuß Tiefe niederbringen ließ. Er entdeckte an mehreren Punkten in Thüringen und bei Basel in der Schweiz Steinsalzlager, und errichtete daselbst Salinen. Seitdem hat man noch an vielen andern Orten Deutschlands Steinsalz erbohrt, und namentlich besitzt Thüringen und die preußische Provinz Sachsen einen unerschöpflichen Vorrath davon. Das bei Staßfurt aufgefundene Salzlager scheint in Beziehung auf Ausdehnung und Mächtigkeit alle bisherigen Vorstellungen weit zu übertreffen. Das reine Steinsalz ist mit einer fast 200 Fuß mächtigen Schicht überdeckt, welche über 12% Chlorkalium enthält. Dieses Salz ist mit Chlormagnesium zu Carnallit verbunden.

Die meisten der in Deutschland neu entdeckten Salzlager gehören der Triasgruppe an, — einige derselben aber der tiefer liegenden Zechsteingruppe. Zur letzteren werden auch die zwischen dem Uralgebirge und der Wolga liegenden Steinsalzlager gerechnet. In der noch älteren Kohlengruppe wurde vor wenigen Jahren in den vereinigten Staaten bei Holston in einer Tiefe von 67 Meter Steinsalz aufgefunden, in welchem man schon 120 Meter niedergegangen ist, ohne es zu durchsinken. In England und Frankreich entspringen mehrere Salzquellen in der Steinkohlenformation.

Die Grauwackengruppe soll in Nordamerika Steinsalz führen, worüber indessen keine zuverlässigen Nachrichten vorhanden sind. Aus demselben Gestein entspringen die Salzquellen von Nauheim.

In den krystallinischen Schiefergesteinen und Massengesteinen ist noch kein Steinsalz entdeckt worden; aber man kennt verschiedene Salzquellen, welche aus denselben entspringen. Dahin gehören die im Porphyr bei Theodorshall, Karlshall und Münster vorkommenden Quellen, welche 7% Salz halten.

Obgleich die geologischen Verhältnisse der anderen Welttheile bis jetzt weit weniger erforscht wurden als diejenigen Europas, so sind dennoch auch dort sehr ausgedehnte und mächtige Steinsalzablagerungen bekannt, und man ist zu der Vermuthung berechtigt, daß kein Theil der Erde den europäischen Ländern an Salzreichthum nachsteht. Das nordafrikanische Hochland zum Beispiel ist so außerordentlich reich an Steinsalz, daß aus demselben, nach Reiseberichten von Denham und Clapperton, die Häuser vieler Ortschaften erbaut werden, ungeachtet man Sandstein und Kalkstein in der Nähe hat. Es fällt dort so wenig Regen, daß eine Beschädigung dieser Salzhäuser durch Auflösung nicht zu befürchten ist.

Ueber die Entstehungsweise der Steinsalzablagerungen sind die Meinungen getheilt. Nach der Ansicht vieler Geologen ist das Steinsalz ein Rückstand verdunsteter Meere; andere Forscher rechnen dasselbe zu den eruptiven Gesteinen und glauben, daß es sich in weichem, aber nicht feuerflüssigem Zustande, aus dem Innern der Erde emporgedrängt habe, — ähnlich wie wir es in kleinerem Maßstabe noch heute bei den von Zeit zu Zeit stattfindenden Schlammausbrüchen wahrneh-

men. Es ist auch die Meinung ausgesprochen worden, daß das Salz an einigen Orten, wie zum Beispiel bei Bex in der Schweiz, durch Sublimation an seine jetzige Stelle gelangt sein könne, was aber schon dadurch widerlegt wird, daß die chemischen Wirkungen, die es bei der zu seiner Verflüchtigung nöthigen Temperatur auf das umgebende Gestein hätte ausüben müssen, nicht wahrnehmbar sind.

Auch in aufgelöstem Zustande ist eine sehr große Menge von Kochsalz über die Erde verbreitet.

Alles Wasser der Meere, welche zusammen etwa zwei Drittheile der ganzen Erdoberfläche einnehmen, enthält mehrere Procente Kochsalz. Nach einer Berechnung von Breislack kann man den gesammten Salzgehalt der Meere auf 190,000 Billionen Centner oder 142,000 Billionen Kubikfuß anschlagen, was einer Salzkugel von 650,000 Fuß oder etwa 27 deutschen Meilen Durchmesser entspricht. Obgleich diese Masse sehr bedeutend ist, so berechtigen doch schon die bis jetzt bekannten Steinsalzablagerungen zu der Annahme, daß die Menge des vorhandenen festen Salzes unendlich größer ist. Hierdurch wird die Ansicht derjenigen, welche die Steinsalzablagerungen nicht für den Rückstand verdunsteter Meere halten, unterstützt.

Die unzähligen Salzquellen, welche in allen Welttheilen entspringen, fördern außerordentlich große Mengen von Kochsalz zu Tage. Die meisten dieser Quellen entspringen aus dem Salzgebirge, dem sie durch Auslaugung ihren Salzgehalt entnehmen; andere, in der Nähe des Meeres, werden durch das Meerwasser selbst gebildet; wieder andere entspringen aus kochsalzfreien Gesteinen, und ihre Bildungsweise läßt sich bis jetzt nicht nachweisen, wird auch vielleicht für immer unserer Forschung unzugänglich bleiben. Der Salzgehalt der Salzquellen ist sehr verschieden, und bei den meisten gering; nur sehr wenige, wie zum Beispiel die Quellen von Lüneburg, sind fast mit Salz gesättigt. Dennoch sind die Salzmengen, welche durch die Salzquellen zu Tage gefördert werden, sehr groß. Um dies zu beweisen, brauchen wir nur anzuführen, daß nach Martins die ursprüngliche Salzquelle von Artern jährlich in etwa 70 Millionen Cubikfuß Soole ungefähr $1^1/_2$ Millionen Centner Salz zu Tage fördert.

Wo Salzquellen in Vertiefungen auf wasserdichtem Boden zusammenfließen, oder wo sich Wasser auf salzhaltigem Boden ansammelt, da bilden sich Salzseen. Viele derselben befinden sich in ausgedehnten Flachländern, andere in Gebirgsspalten.

Die ersteren haben sehr flache Ufer und eine geringe Tiefe. Sie bilden fast überall Gruppen, indem mehrere nahe beisammen liegen.

Die in Gebirgsspalten befindlichen Salzseen haben dagegen steile Ufer und meist eine sehr bedeutende Tiefe. Sie finden sich vereinzelt.

Wenn die Salzseen keinen Abfluß haben, sondern das zufließende Wasser nur durch Verdunstung verlieren, so concentrirt sich die Salzlösung in denselben bis zur vollständigen Sättigung.

Die meisten und größten Salzseen finden sich in den russisch-europäischen, in den asiatischen und in den afrikanischen Steppen und Wüsten, — aber auch in Amerika sind mehrere von bedeutender Ausdehnung bekannt. Unter den vielen Salzseen, welche sich in den nördlich vom kaspischen Meer zwischen den Flüssen

Wolga und Ural gelegenen Steppen befinden, und deren man allein im Gouvernement Astrachan 129 zählt, sind der Eltonsee, der Inderskische See und der Bogdosee die bedeutendsten.

Der Eltonsee erhält seine Zuflüsse durch mehrere Salzbäche, welche aus nahen Steinsalzablagerungen entspringen. Der größte dieser Bäche heißt Charysacha. Sein Wasser führt 4% Kochsalz und 1% andere Salze (Gyps, Bittersalz und Chlormagnesium). Der See hat keinen Abfluß und verliert das zufließende Wasser nur durch Verdunstung. In Folge davon setzt sich im Sommer, wenn die abdunstende Wassermenge größer ist als die zufließende, eine Salzschicht ab, während im Winter, wenn das umgekehrte Verhältniß stattfindet, das Seewasser durch die Zuflüsse verdünnt und folglich die Salzausscheidung unterbrochen wird. Die Gesteinstheilchen aber, welche die Zuflüsse mit sich führen, setzen sich fortwährend auch im Winter zu Boden, so daß also abwechselnde Schichten von Salz und Schlamm gebildet werden.

Nach der Berechnung von Göbel führt der Charysacha dem Eltonsee jährlich ungefähr 20,000 Millionen Kilogramm Salz zu, was mehr ist als der Jahresbedarf der ganzen Menschheit. Da der See einen Flächeninhalt von beinahe 290 Millionen Quadratmeter hat, so erhält er hiernach durch den Charysacha allein für jedes Quadratmeter seiner Oberfläche jährlich eine Zufuhr von beinahe 69 Kilogramm Salz, was einer Schicht von 3 bis 4 Centimeter Dicke entspricht. Hundert Jahre genügen also zur Bildung einer Salzschicht von 3 bis 4 Meter.

Von den übrigen zahlreichen bekannten Salzseen erwähnen wir nur noch das todte Meer in Palästina, welches in jeder Beziehung höchst merkwürdig ist. Dasselbe liegt am Südende der großen Spalte, durch die der Jordan strömt, und bildet ein Becken von 85 Kilometer oder ungefähr 11½ deutschen Meilen Länge und 19 Kilometer oder ungefähr 2½ deutschen Meilen Breite. Der Wasserspiegel des todten Meeres liegt nach Rußegger 435 Meter unter der Oberfläche des mittelländischen Meeres, und seine größte Tiefe soll über 360 Meter betragen. Sein Wasser ist mit Salzen gesättigt. Bedeutende Asphaltmassen schwimmen auf demselben, und große Mengen von Steinöl und Schwefelverbindungen verbreiten unerträgliche Ausdünstungen. Das todte Meer ist von steilen Bergabhängen umgeben, aus denen an seinem südlichen Ende an vielen Stellen Steinsalz zu Tage tritt und in reinen Massen Abstürze von 15 bis 20 Metern Höhe bildet.

Hier ist es, wo der Sage nach Loth's Weib in eine Salzsäule verwandelt wurde. Das todte Meer verdankt diesen Salzbergen seinen Salzgehalt. Dasselbe hat keinen Abfluß und verliert die großen Wassermengen, welche es durch den Jordan empfängt, nur durch Verdunstung. Aus der Vergleichung früherer Beobachtungen mit neueren scheint hervorzugehen, daß der Wasserspiegel des todten Meeres fortwährend sinkt und daß also mehr Wasser aus demselben abdunstet, als ihm zufließt.

Wo sich Salzgewässer in Ebenen, aus denen sie keinen regelmäßigen Abfluß haben, nahe unter der Oberfläche im Erdreich vertheilen oder wo sie den Boden von Zeit zu Zeit überschwemmen, da entstehen durch Abdunstung des Wassers Ausblühungen von Salz, welche die Vegetation zerstören und durch Zersetzung der Gesteine die Bildung von Flugsand und häufig die Entstehung von Wüsten

veranlassen. In Asien und in Afrika befinden sich Salzsteppen und Salzwüsten von ungeheurer Ausdehnung, und die größten Flächen sind dort mit Salz oder mit einem Gemenge von Salz und Sand bedeckt. Auch im europäischen Rußland, zwischen den Flüssen Wolga und Ural und in Amerika, namentlich in Brasilien und Mexiko, sind große Salzsteppen. Nach der Erzählung A. v. Humboldt's haben sich die amerikanischen Salzsteppen zum Theil erst nach der Eroberung des Landes durch die Spanier gebildet, und verdanken ihre Entstehung salzhaltigem Thonboden, der durch die Barbarei der Eroberer, welche die Wälder zerstörten, seiner schützenden Pflanzendecke beraubt und dadurch den atmosphärischen Einflüssen Preis gegeben wurde, was die Bildung von reichlichen Salzausblühungen zur Folge hatte. Man nennt diese Salzausblühungen Steppensalz oder Wüstensalz, und auch das Salz, welches sich aus den Salzseen abscheidet, wird gewöhnlich Steppensalz genannt.

Auch in Rindenform kommen secundäre Salzbildungen vor und sind an manchen Orten, wo sie sich in einer früheren Periode ablagerten, bereits mit Alluvialboden bedeckt. Sie haben dann Aehnlichkeit mit wirklichen Steinsalzlagern und werden mit dem Namen Erdsalz bezeichnet.

Das Meerwasser giebt häufig Veranlassung zur Ausscheidung von Kochsalz, sowohl in warmen Küstenstrichen, wo es sich bei hohen Fluthen in Vertiefungen ansammelt und zur Trockne verdunstet, als auch in den Polargegenden, wo sich auf den Eisflächen Salzkörner absetzen und kleine halbkugelförmige Häufchen bilden. Dieses Salz soll nach Wrangel durch Verdampfung von Meerwasser entstehen, welches die Wellen aus offenen Stellen auf früher gebildete Eisflächen spritzen. Es wird Rassol genannt.

In den Kratern mehrerer Vulkane, zum Beispiel in denen des Vesuvs und des Heklas, findet sich sublimirtes Kochsalz in ziemlich erheblichen Mengen.

Es bleibt uns nun noch zu erwähnen, daß das Kochsalz auch in der organischen Natur vorkommt. Es findet sich in vielen Pflanzenstoffen und in den Leibern der Thiere, für welche es eine Lebensbedingung ist.

4. Gewinnung.

Die Verfahrungsweisen, welche zur Gewinnung des Kochsalzes angewendet werden, sind wegen der mannigfaltigen Verhältnisse seines Vorkommens sehr verschieden. Große Mengen von Kochsalz, die sich in fester Gestalt genügend rein finden, werden in ihrem natürlichen Zustande gewonnen, und nicht minder bedeutende Quantitäten scheidet man aus natürlich vorkommenden oder künstlich bereiteten Kochsalzlösungen ab.

a. Gewinnung des Kochsalzes in seinem natürlichen festen Zustande.

Die Gewinnung von Steinsalz, Steppensalz, Wüstensalz, Erdsalz und Rassol können wir hier nicht abhandeln, weil die dabei dienenden Verfahren gänzlich außer dem Bereiche der chemischen Technologie liegen. Die Lehre von der Gewinnung des Steinsalzes durch Tagebau oder durch eigentlichen Bergbau macht

einen sehr wichtigen Theil der Bergbaukunde aus. Um eine Idee von der Bedeutung derselben zu geben bemerken wir, daß der Steinsalzbergbau von Wieliczka 68 Steiger oder Aufseher und mehr als 1300 Arbeiter beschäftigt und daß dessen Strecken jetzt nach achthundertjährigem Betriebe eine Gesammtlänge von etwa 90 deutschen Meilen erlangt haben.

Die Gewinnung der übrigen oben genannten Salzsorten, welche nur aufgesammelt zu werden brauchen, erfordert höchst einfache mechanische Manipulationen, die sich aus der Art des Vorkommens von selbst ergeben.

b. Gewinnung des Kochsalzes aus natürlich vorkommenden oder künstlich dargestellten Lösungen.

Um die Processe, welche bei der Gewinnung von Kochsalzlösungen und der Darstellung des Salzes aus denselben vorkommen, vollständig klar zu machen, müssen wir zunächst die Zusammensetzung und die Eigenschaften der reinen Kochsalzlösungen kennen lehren.

α. Zusammensetzung und Eigenschaften der reinen Kochsalzlösungen.

Wie schon oben erwähnt wurde, vermehrt das Kochsalz seine Löslichkeit bei Erhöhung der Temperatur in weit geringerem Maße, als die meisten anderen Salze.

Nach Versuchen von Poggiale lösen 100 Theile Wasser

bei —	15° C.	32,73	Theile Kochsalz
„ —	10 „	33,49	„ „
„ —	5 „	34,22	„ „
„	0 „	35,52	„ „
„ +	5 „	35,63	„ „
„	9 „	35,74	„ „
„	14 „	35,87	„ „
„	25 „	36,13	„ „
„	40 „	36,64	„ „
„	60 „	37,25	„ „
„	70 „	37,88	„ „
„	80 „	38,22	„ „
„	90 „	38,87	„ „
„	100 „	39,61	„ „
„	109,7 „	40,35	„ „

Bestimmungen von Gay-Lussac für die Temperaturen von + 14,6° und 109,7° ergaben fast genau dieselben Resultate.

Aus obigen Angaben berechnet sich der Procentgehalt an Salz für eine

bei —	15° C.	gesättigte Lösung auf	24,66
„	0 „	„ „ „	26,21
„ +	5 „	„ „ „	26,27
„ +	109,7 „	„ „ „	28,75.

Mit den vorstehenden Resultaten stimmen auch diejenigen, welche sich aus Untersuchungen von G. Karsten ergeben haben und die zum Theil mit Hülfe von empirischen Formeln berechnet sind, ziemlich nahe überein. Sie sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt, in welcher der Salzgehalt der gesättigten Kochsalzlösungen in Gewichtsprocenten angegeben ist.

100 Theile gesättigte Kochsalzlösung enthalten:

Bei der Temperatur von	Kochsalz.	Bei der Temperatur von	Kochsalz.
— 14° C.	26,3 Thle.	+ 61,4° C.	27,9 Thle.
7,3	26,4 "	64,9	28,0 "
1,1	26,5 "	68,3	28,1 "
+ 4,7	26,6 "	71,7	28,2 "
10,1	26,7 "	75,1	28,3 "
15,3	26,8 "	78,4	28,4 "
20,3	26,9 "	81,7	28,5 "
25,0	27,0 "	84,9	28,6 "
29,6	27,1 "	88,0	28,7 "
34,0	27,2 "	91,0	28,8 "
38,3	27,3 "	93,9	28,9 "
42,4	27,4 "	96,7	29,0 "
46,4	27,5 "	99,5	29,1 "
50,3	27,6 "	102,3	29,2 "
54,1	27,7 "	105,1	29,3 "
57,8	27,8 "	107,9	29,4 "

Gesättigte Kochsalzlösung siedet nach Karsten unter einfachem Atmosphärendruck bei 109,4° C. und enthält dabei 29,4 bis 29,5 % Kochsalz. Dieses ist also das Maximum des bei solchem Druck möglichen Salzgehaltes. Ueber die Löslichkeit in noch höheren Temperaturen, die sich nur unter stärkerem als einfachem Atmosphärendruck der Kochsalzlösung mittheilen lassen, sind bis jetzt keine Beobachtungen gemacht worden. Die zweifelhaften Werthe, welche dafür mit Hülfe empirischer Formeln aus den für geringere Temperaturen beobachteten Werthen berechnet wurden, übergehen wir mit Stillschweigen, weil sie für die Technik ohne Bedeutung sind.

Wenn eine gesättigte Kochsalzlösung abgekühlt wird, so scheidet sich wasserfreies Salz aus, dessen Menge der verminderten Löslichkeit entspricht, so lange die Temperatur nicht ansehnlich unter 0° herabsinkt; bei — 10° C. findet dagegen die Ausscheidung in Krystallen Statt, welche auf 1 Aeq. Kochsalz 4 Aeq. Wasser, oder ungefähr 62 % Kochsalz und 38 % Wasser enthalten. Da Fuchs in solchen Kochsalzkrystallen eine größere Wassermenge, nämlich 6 Aeq. Wasser auf

1 Aeq. Kochsalz gefunden hat, so ist zu vermuthen, daß der Krystallwassergehalt derselben in verschiedenen Temperaturen sich nicht gleich bleibt, sondern mit Abnahme der Temperatur wächst. Wenn eine gesättigte Kochsalzlösung verdampft wird, so scheidet sich wasserfreies Kochsalz aus, dessen Menge der Menge des entweichenden Wasserdampfes proportional ist. Ungesättigte Kochsalzlösungen lassen sich durch Ausscheidung von Wasser als Eis oder als Dampf concentriren. Diese Processe erfordern bei Kochsalzlösungen andere Bedingungen als bei Wasser.

Die Eisbildung in ungesättigten Kochsalzlösungen tritt erst in den Temperaturen unter dem Gefrierpunkt des Wassers ein. Die dazu nöthige Temperatur ist um so niedriger, je größer der Salzgehalt der Lösung ist. Den Punkt, bei welchem die Eisbildung beginnt, nennt man bei den Salzlösungen wie beim Wasser, den Gefrierpunkt, obgleich der Vorgang in beiden Fällen wesentlich verschieden ist, da Salzlösungen beim Gefrieren zerlegt werden indem Wasser ausscheidet und Lösung mit größerem Salzgehalt zurückbleibt. Das dabei gebildete Eis enthält immer Kochsalz und zwar um so mehr, je stärker die gefrierende Lösung ist.

Wenn Kochsalzlösung von 5 % durch Eisbildung bis auf 6½ Procent Salzgehalt concentrirt wird, so enthält das gebildete Eis nach A. v. Humboldt 2 Proc. Kochsalz, bei der Concentration von 12procentiger Lösung bis auf 13½ Proc. scheidet sich aber das Eis mit einem Gehalt von 4⅘ Proc. Kochsalz aus.

Es ist darüber gestritten worden, ob dieses Kochsalz ein nothwendiger oder ein zufälliger, von anhängender Lösung herkommender Bestandtheil des Eises sei. Die Frage ist nicht bestimmt entschieden, aber die besten Gründe scheinen für die zweite Ansicht zu sprechen.

Karsten hat die Gefrierpunkte der Salzlösungen von verschiedenem Kochsalzgehalt ermittelt, und in folgender Tabelle zusammengestellt.

Salz-gehalt. Procent.	Gefrier-punkt. Grad C.	Salz-gehalt. Procent.	Gefrier-punkt. Grad C.	Salz-gehalt. Procent.	Gefrier-punkt. Grad C.	Salz-gehalt. Procent.	Gefrier-punkt. Grad C.
0,1	— 0,08	1,9	— 1,45	3,7	— 2,81	11,5	— 8,52
0,2	0,15	2,0	1,52	3,8	2,88	12,0	8,88
0,3	0,23	2,1	1,60	3,9	2,96	12,5	9,23
0,4	0,31	2,2	1,68	4,0	3,03	13,0	9,59
0,5	0,38	2,3	1,75	4,5	3,40	13,5	9,94
0,6	0,46	2,4	1,83	5,0	3,78	14,0	10,29
0,7	0,54	2,5	1,90	5,5	4,14	15	10,99
0,8	0,61	2,6	1,98	6,0	4,52	16	11,69
0,9	0,69	2,7	2,05	6,5	4,89	17	12,39
1,0	0,76	2,8	2,13	7,0	5,26	18	13,07
1,1	0,84	2,9	2,20	7,5	5,62	19	13,76
1,2	0,92	3,0	2,28	8,0	5,99	20	14,44
1,3	0,99	3,1	2,35	8,5	6,35	21	15,11
1,4	1,07	3,2	2,43	9,0	6,72	22	15,78
1,5	1,14	3,3	2,50	9,5	7,08	23	16,45
1,6	1,22	3,4	2,58	10,0	7,44	24	17,11
1,7	1,30	3,5	2,66	10,5	7,80	25	17,77
1,8	1,37	3,6	2,73	11,0	8,16	26	18,42

Lösungen, welche mindestens 26,3 Proc. Kochsalz enthalten, können nicht mehr gefrieren, weil deren Gefrierpunkt unter — 18,42° C. liegen müßte, während bei obigem Salzgehalt nach Karsten schon in der Temperatur von — 14° C. Sättigung stattfindet, und also bei weiterer Abkühlung Salz ausscheiden muß.

Auch die Dampfbildung wird durch einen Kochsalzgehalt des Wassers erschwert. Daraus resultirt, daß Kochsalzlösungen unter übrigens gleichen Umständen um so langsamer verdunsten und einen um so höher liegenden Siedepunkt haben, je größer ihr Salzgehalt ist. Ueber die Verdunstungsfähigkeit der Kochsalzlösungen hat J. A. Bischof Versuche gemacht. Dieselben wurden bei verschiedenen Temperaturen von 6 bis zu 72° R. angestellt und ergaben, daß sich das Verhältniß der Verdunstungsfähigkeit von Lösungen mit verschiedenem Salzgehalt in allen Temperaturen gleich bleibt. Später stellte auch Senff Versuche über denselben Gegenstand an, deren Resultate aber unter sich und mit denen Bischof's wenig übereinstimmen, so daß der Gegenstand weitere Untersuchungen erfordert. Aus den Beobachtungen von Bischof berechnete Karsten das Verhältniß der Verdunstungsfähigkeit verschiedener Kochsalzlösungen und gelangte zu folgendem Resultat.

Wenn aus einer gewissen Menge Wasser in einer bestimmten Zeit ein Volum

1 abdunstet, so verdunstet unter völlig gleichen Umständen (d. h. bei derselben Temperatur, gleicher Oberfläche der Flüssigkeit u. s. w.)

aus einer Lösung von 5 Proc. Kochsalzgehalt ein Volum von 0,8768
„ „ „ „ 10 „ „ „ „ „ 0,7780
„ „ „ „ 15 „ „ „ „ „ 0,7044
„ „ „ „ 20 „ „ „ „ „ 0,6583
„ „ „ „ 25 „ „ „ „ „ 0,6429.

Ueber den Siedepunkt der Kochsalzlösungen von verschiedenem Procentgehalt, beim Barometerstand von 28 Pariser Zoll hat Karsten folgende Tabelle gegeben:

Salzgehalt. Procent.	Siedepunkt. Grad C.	Salzgehalt. Procent.	Siedepunkt Grad C.	Salzgehalt. Procent.	Siedepunkt. Grad C.	Salzgehalt. Procent.	Siedepunkt. Grad C.
0,1	+ 100,02	6,0	+ 101,34	14,0	+ 103,53	22,0	+ 106,16
0,2	100,04	6,5	101,46	14,5	103,68	22,5	106,34
0,3	100,06	7,0	101,59	15,0	103,83	23,0	106,52
0,4	100,08	7,5	101,72	15,5	103,99	23,5	106,70
0,5	100,10	8,0	101,85	16,0	104,14	24,0	106,89
1,0	100,21	8,5	101,98	16,5	104,30	24,5	107,08
1,5	100,31	9,0	102,11	17,0	104,46	25,0	107,27
2,0	100,42	9,5	102,24	17,5	104,63	25,5	107,46
2,5	100,53	10,0	102,38	18,0	104,79	26,0	107,65
3,0	100,64	10,5	102,52	18,5	104,95	26,5	107,84
3,5	100,75	11,0	102,66	19,0	105,12	27,0	108,04
4,0	100,87	11,5	102,80	19,5	105,28	27,5	108,24
4,5	100,98	12,0	102,94	20,0	105,46	28,0	108,43
5,0	101,10	12,5	103,08	20,5	105,63	28,5	108,63
5,5	101,22	13,0	103,23	21,0	105,81	29,0	108,83
		13,5	103,38	21,5	105,98	29,4	108,99

Wie schon oben bemerkt, siedet gesättigte Kochsalzlösung bei 109,4° C. und enthält bei dieser Temperatur zwischen 29,4 und 29,5 Proc. Kochsalz.

Auch über die Wärmecapacität und über die Wärmeleitungsfähigkeit der Kochsalzlösungen haben wir Angaben von Karsten, die er übrigens nur als annähernde Werthe bezeichnet. Wenn man die Wärmecapacität und die Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers = 1 setzt, so giebt folgende Tabelle die Größe dieser Eigenschaften für Lösungen von verschiedenem Kochsalzgehalt.

Kochsalzgehalt. Procente.	Wärme-capacität.	Wärmeleitungsfähigkeit.
0	1	1
5	0,9707	1,0302
10	0,9408	1,0629
15	0,9102	1,0987
20	0,8784	1,1384
25	0,8453	1,1830

Aus obiger Zusammenstellung ersieht man, daß die Wärmecapacität der Kochsalzlösungen bei wachsendem Salzgehalt abnimmt, die Wärmeleitungsfähigkeit aber mit dem Salzgehalt wächst.

Wenn Kochsalz in Wasser aufgelöst wird, so resultirt daraus ein Flüssigkeitsvolum, welches kleiner ist, als die Volumina beider Körper zusammengenommen vor der Vereinigung waren.

H. Schiff hat die Contraction, welche bei der Bildung von gesättigten Lösungen verschiedener Salze stattfindet, ermittelt. Er giebt an, daß eine Lösung, welche 26,4 Proc. Kochsalz enthält, ein Volum von 0,969 einnimmt, wenn das die Lösung bildende Kochsalz und Wasser vor ihrer Vereinigung zusammen ein Volum 1 einnahmen.

Die Dichtigkeit von Kochsalzlösungen ist also größer, als die mittlere Dichtigkeit ihrer Bestandtheile. Das Gesetz, nach welchem diese Contraction stattfindet und sich mit dem Salzgehalt der Lösung modificirt, ist uns bis jetzt ebenso wenig bekannt, als die Gesetze, nach welchen sich die übrigen oben betrachteten Eigenschaften der Kochsalzlösungen regeln. Aus dem specifischen Gewicht läßt sich daher der Kochsalzgehalt von Lösungen durch theoretische Berechnung nicht ohne Weiteres ermitteln. Wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes haben aber verschiedene Forscher Untersuchungen darüber angestellt, und wir lassen die Resultate einiger dieser Arbeiten folgen.

Die nachstehende Tabelle giebt die specifischen Gewichte von Kochsalzlösungen mit verschiedenem Salzgehalt bei der Temperatur von + 15° R. nach den Untersuchungen von Bischof, wobei das specifische Gewicht des Wassers in dieser Temperatur gleich 1 gesetzt ist.

Kochsalzgehalt. Procente.	Specifisches Gewicht.	Kochsalzgehalt. Procente.	Specifisches Gewicht.	Kochsalzgehalt. Procente.	Specifisches Gewicht.
0	1,00000	10	1,07286	20	1,15038
1	1,00712	11	1,08038	21	1,15844
2	1,01427	12	1,08795	22	1,16657
3	1,02146	13	1,09556	23	1,17476
4	1,02868	14	1,10323	24	1,18302
5	1,03594	15	1,11095	25	1,19135
6	1,04324	16	1,11872	26	1,19975
7	1,05058	17	1,12655		
8	1,05796	18	1,13443		
9	1,06539	19	1,14237		

Karsten giebt in seinem Lehrbuch der Salinenkunde folgende Tabelle für die Temperatur von + 4° C.

Kochsalzgehalt. Procente.	Specifisches Gewicht.	Kochsalzgehalt. Procente.	Specifisches Gewicht.	Kochsalzgehalt. Procente.	Specifisches Gewicht.
0	1,000000	9	1,068349	18	1,138504
1	1,007562	10	1,076022	19	1,146489
2	1,015125	11	1,083719	20	1,154520
3	1,022694	12	1,091444	21	1,162601
4	1,030269	13	1,099199	22	1,170734
5	1,037855	14	1,106985	23	1,178921
6	1,045455	15	1,114807	24	1,187165
7	1,053068	16	1,122666	25	1,195469
8	1,060698	17	1,130564	26	2,203835

Die Modificationen, welche das specifische Gewicht von Kochsalzlösungen durch Temperaturveränderungen erleidet, sind nach den Untersuchungen von Karsten regelmäßiger als beim Wasser. Sie sind für gleiche Temperaturveränderungen größer als beim Wasser, und vergrößern sich mit dem Salzgehalt. Bei der Temperaturerhöhung von 0 auf 100° C. vermindert sich nach Karsten das specifische Gewicht des Wassers von 0,999888 bis auf 0,964373 also um 0,035515, das einer Kochsalzlösung mit 5 Proc. Salzgehalt von 1,038389 bis

auf 0,999092 also um 0,039297, das einer Kochsalzlösung mit 26 % Salzgehalt von 1,205579 bis auf 1,144860 also um 0,060719.

Man hat für alle in Vorstehendem betrachteten Eigenschaften aus den Beobachtungen empirische Formeln abgeleitet. Diejenigen dieser Formeln, welche die Beziehung zwischen dem specifischen Gewicht und dem Salzgehalt der Lösungen darstellen, nennt man Gehaltsformeln. Mit Hülfe derselben sind zum Gebrauche der Salinisten Tabellen berechnet, welche die dem Salzgehalt entsprechenden specifischen Gewichte bei verschiedenen Temperaturen enthalten. Insbesondere haben sich J. A. Bischof und G. Karsten durch umfassende Arbeiten über diesen Gegenstand verdient gemacht. Karsten's Tabellen, welche die specifischen Gewichte von ungefähr 300 verschiedenen Kochsalzlösungen deren Salzgehalt stetig um $^1/_{10}$ Proc. zunimmt, bei allen zwischen den Gefrierpunkten und den Siedepunkten liegenden um je 1 Grad wachsenden Temperaturen geben, und auch die Siedepunkte, Gefrierpunkte u. s. w. dieser Lösungen enthalten, finden sich im Archiv für Mineralogie u. s. w., Band 20, Jahrgang 1846 und in einer besonderen Schrift, welche unter dem Titel „Untersuchungen über das Verhalten der Auflösungen des reinen Kochsalzes in Wasser von G. Karsten" im Jahre 1845 in Berlin erschienen ist.

Es würde die Grenzen, welche diesem Werke gesteckt sind, überschreiten, wenn wir näher, als es im Vorstehenden geschehen ist, auf diesen Gegenstand eingehen wollten. Wir gehen daher zur Gewinnung der Kochsalzlösungen über.

β. Gewinnung der Kochsalzlösungen oder Salzsoolen.

Außer den Kochsalzlösungen, welche uns die Natur in großem Ueberfluß als Meerwasser und als Salzquellen darbietet, werden auch an vielen Orten sehr bedeutende Mengen solcher Lösungen durch künstliche Darstellung gewonnen.

Alle Kochsalzlösungen, welche zur Salzbereitung dienen, bezeichnet man mit dem Namen Salzsoolen, und unterscheidet nach Vorstehendem natürliche und künstliche Salzsoolen.

β. 1. Gewinnung der natürlichen Salzsoolen.

Um Meerwasser oder Wasser aus Salzseen zur Kochsalzbereitung zu gewinnen, bedarf es nur sehr einfacher Vorrichtungen, vermittelst deren es entweder durch freien Zufluß oder mit Hülfe von Maschinen dahin geführt wird, wo es benutzt werden soll.

Anders verhält es sich mit den Soolquellen, welche sich oft im Boden vertheilen oder durch Zuflüsse von süßem Wasser verdünnt werden, wenn man keine Vorrichtungen dagegen trifft. Sie werden deshalb gefaßt, das heißt in einem niederzubringenden Schacht oder Brunnen angesammelt. Hierdurch wird die Verschüttung durch lockere Erdschichten, welche das regelmäßige Hervorquellen hindern würden, vermieden und zugleich der Zufluß von Tagewassern abgehalten. Auch trennt man dadurch die reicheren Quellen von den ärmeren, um letztere, je nach den Umständen, entweder ganz abzuleiten oder für sich zu verarbeiten. Die Tiefe, welche die Soolschächte haben müssen, um diesen Zwecken zu entsprechen, hängt von der Beschaffenheit der oberen Erdschichten und der Quellen selbst ab. Häufig dienen diese Schächte auch dazu, um die Gewinnung von Soole zu vermehren.

Dies wird erreicht, wenn man die Soole nicht frei überfließen läßt, sondern aus dem Schacht auspumpt und deren Niveau auf diese Weise tiefer legt. Da hierdurch der hydrostatische Druck vermindert wird, so quellen größere Mengen von Soole hervor, die sich sonst an anderen Orten einen Ausweg bahnen würden.

Nachdem in neuerer Zeit die Technik des Bohrwesens durch wichtige Erfindungen auf eine hohe Stufe der Vollkommenheit gebracht worden ist, werden die Soolschächte meist durch Bohrlöcher ersetzt, mit welchen man bei weit geringeren Kosten viel größere Tiefen erreichen kann. Mit Hülfe von Bohrlöchern hat man an vielen Orten, wo früher nur sehr schwache Soolquellen zu Gebot standen, dieselben in größerer Tiefe mit weit stärkerem Salzgehalt aufgefunden, und ihnen einen kurzen Weg zum Ausfluß gebahnt, auf welchem sie nicht durch andere Wasserzuflüsse verdünnt werden. Wie wir schon oben erwähnt haben, wurde durch solche Bohrarbeiten an sehr vielen Orten Steinsalz entdeckt, und sicher ist die Zeit nicht fern, wo in Folge dieser Funde die Benutzung schwacher Soolquellen gänzlich aufhören und nur noch concentrirte Soole oder Steinsalz gewonnen werden wird. Dadurch erleidet das ganze Salinenwesen eine höchst wichtige und vortheilhafte Umgestaltung, die an vielen Orten schon eingetreten ist.

Das Abteufen der Bohrlöcher geschieht ganz auf dieselbe Weise und mit denselben Werkzeugen, wie bei der Anlage von artesischen Brunnen. Die Bohrlöcher erhalten gewöhnlich eine Weite von 15 bis 20 Centimeter im Lichten, und werden mit Röhren ausgefuttert, wenn die Gebirgsschichten mürbe und bröckelig sind.

Diese Röhren werden am zweckmäßigsten aus Kupfer angefertigt, weil Eisen bei Gegenwart von Luft durch Kochsalzlösung rasch angegriffen wird. Ebenso wie aus den Soolschächten läßt man die Soole entweder frei aus den Bohrlöchern ausfließen, oder man fördert sie mit Hülfe von Pumpenwerken, welche in das Bohrloch eingehängt werden, zu Tage.

β. 2. Gewinnung der künstlichen Salzsoolen.

Die künstlichen Salzsoolen werden dargestellt, um salzhaltige Gesteine oder Steinsalz, welches zur directen Verwendung nicht rein genug ist, nutzbar zu machen, indem man das Salz durch Auflösung von der fremden Gebirgsart oder den Verunreinigungen trennt. Dieser Proceß wird entweder unmittelbar auf der Lagerstätte des Steinsalzes vorgenommen, oder das auszulaugende Gestein wird durch Bergbau zu Tage gefördert und dann in besonderen Apparaten behandelt. Das erste Verfahren ist weit weniger kostspielig, aber die Beschaffenheit des Salzgebirges läßt dasselbe nicht überall zu.

β. 2. a. Darstellung von Salzsoolen auf der Lagerstätte des Salzgebirges.

Die Soolenbereitung auf der Lagerstätte des Salzgebirges wird entweder in sogenannten Sinkwerken, oder mit Hülfe von Bohrlöchern, die man in das Steinsalz niedertreibt, vorgenommen.

Die Auslaugung des Salzgebirges in Sinkwerken, welche wir zuerst betrachten wollen, ist schon seit Jahrhunderten auf den Salinen der österreichischen Alpen im Gebrauch. Man kann dieselbe als einen Bergbau ansehen, dessen

Vorrichtungsarbeiten auf die allgemein übliche Weise ausgeführt werden, — bei dessen Abbau aber die menschliche Arbeit sammt ihren Hülfsmitteln und Werkzeugen großen Theils durch die Einwirkung von Wasser ersetzt wird.

Indem das Wasser, welches man mit dem Salzgebirge in Berührung bringt, dessen Salztheile aufnimmt, löst es nicht nur das Gebirge los, sondern es scheidet auch gleichzeitig das Salz aus den fremden Gesteinsmassen ab. Während man beim gewöhnlichen Abbau die gesammte Gesteinsmasse, in welcher der nutzbare Körper vertheilt ist, zu Tage fördern muß, braucht man beim Sinkwerksbetrieb nur die gesättigte Salzsoole zu gewinnen, welche das nutzlose Gestein in den ausgelaugten Räumen zurückläßt.

Früher wurde dieser Betrieb in sehr unregelmäßiger Weise geführt. Man machte Gruben im Salzgebirge, wo sie am leichtesten anzubringen waren, füllte dieselben mit Wasser an, und schöpfte die Soole, nachdem sie hinreichend stark geworden war, mit ledernen Eimern aus. Solche Werke, die man Schöpfwerke nannte, werden jetzt nicht mehr angelegt. Man hat sie durch die sogenannten Ablaßwerke ersetzt, aus denen die Soole frei abfließt, wodurch die bedeutenden Kosten des Ausschöpfens erspart werden.

Auch werden in neuerer Zeit die Sinkwerke nach einem wohl durchdachten Betriebsplan angelegt, um die Ausbeutung der ganzen Salzlagerstätte mit möglichst wenig Verlust von Salzgebirge zu vollziehen.

Wir wollen nun den Sinkwerksbetrieb, wie er zu Hall in Tyrol geführt wird, beschreiben, wobei wir auf die Schilderung der bergbaulichen Hülfsarbeiten, welche in die Bergbaukunde gehört, nur so weit eingehen können, als es zum Verständniß der Sache erforderlich ist.

Der großartige Betrieb in Hall, der über 700 Menschen beschäftigt, und bei welchem jährlich über 24 Millionen Kilogramm Kochsalz gewonnen werden, ist auf die Ausbeutung eines Stockwerks von Salzgebirge gegründet, welches etwa 2300 Meter lang und 1500 Meter breit ist, und dessen Mächtigkeit bis auf ungefähr 400 Meter erforscht wurde, ohne damit das Liegende zu erreichen. Das Salzgebirge zu Hall ist im Vergleich mit anderen Ablagerungen nicht reich, da es durchschnittlich nur ungefähr 35 Procent Kochsalz enthält. Es besteht, so weit es bis jetzt aufgeschlossen ist, vorherrschend aus dem sogenannten Haselgebirge und aus Salzthon. Mit dem Namen Haselgebirge bezeichnet man den salzführenden Thon wenn er sichtbare Salzkörner von verschiedener Größe enthält, während man ihn Salzthon nennt wenn das Salz so fein vertheilt ist, daß es mit unbewaffnetem Auge nicht mehr erkannt wird. Gediegene reine Salzmassen, sogenannte Kernsalzwände, kommen nur selten im Gebirge zu Hall vor, dürfen aber in größerer Tiefe mit Grund erwartet werden. Gyps und Anhydrit finden sich in bedeutenden Mengen und werden, wo sie in größeren Massen anstehen, vom Bergbau umfahren.

In Fig. 23 geben wir den Grundriß der zur Anlage eines Sinkwerks erforderlichen Grubengebäude in $^1/_{600}$ der wirklichen Größe. Zunächst werden die beiden Grundstrecken oder Hauptstollen *AB* und *CD* übereinander aufgefahren, und so weit zu Felde getrieben, als es für die Anzahl der Sinkwerke, welche man neben einander anlegen will, erforderlich ist. Der obere Stollen *AB*

dient zur Befahrung des ganzen Werkes und zur Wasserzuführung, der untere *CD* als Zugang bei der Vorrichtung des auszulaugenden Feldes, bei den Säuberungsarbeiten und zur Soolenabführung. Mit Hülfe des ersten wird auch alles

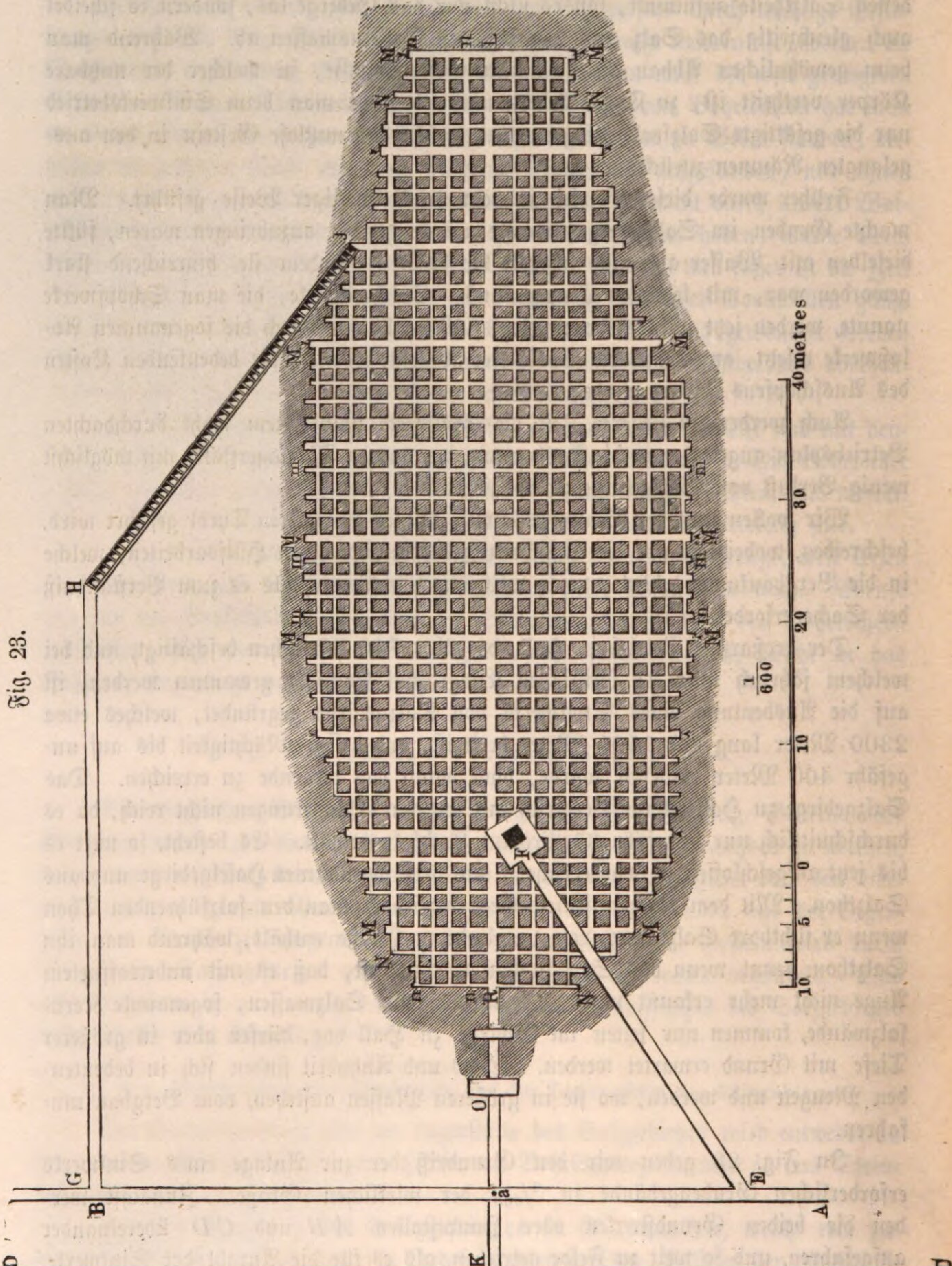


Fig. 23.

Wasser, welches etwa aus den oberen Gebirgsschichten in die Baue eindringen könnte, sorgfältig abgefangen, weil unregelmäßige Wasserzuflüsse einen geordneten Betrieb unmöglich machen und die Baue im salzhaltigen Gebirge durch Auswaschung gefährden würden. Die Höhe des oberen Stollens über dem unteren wird, wie wir später sehen werden, durch die Beschaffenheit und das Verhalten des Salzgebirges, sowie auch durch den Grad der Vollkommenheit des Betriebsverfahrens bestimmt. Das Feld, welches zwischen den Horizontalebenen der beiden Stollensohlen liegt, bildet die auszulaugende Etage, welche Berg genannt wird. In Hall, wo bereits acht Hauptstollen über einander aufgefahren sind, beträgt die Höhe der älteren Etagen 30 bis 40 Meter, während man jetzt den Betrieb so vervollkommnet hat, daß der neuesten Etage die mehr als doppelte Höhe von 90 Meter gegeben werden konnte, wodurch also mit einem Hauptstollen doppelt so viel Feld als früher abgebaut wird. Dies hat eine große Kostenersparung zur Folge.

Aus dem tieferen Stollen werden rechtwinkelig auf seiner Richtung nach rechts und links Strecken KL auf der Mittellinie der anzulegenden Sinkwerke aufgefahren. Der vordere Theil dieser Strecken vom Hauptstollen an bis zum Sinkwerk heißt Wöhrlangofen oder Langofen. Die Entfernung der Strecken von einander richtet sich nach der Breite, welche die einzelnen Sinkwerke erhalten sollen. In einer Entfernung von 20 bis 25 Meter vom Hauptstollen bei R beginnt das eigentliche Sinkwerk und endigt am Ende der Strecke bei L. Die Dimensionen der Sinkwerke werden durch die Beschaffenheit des Gebirges, die Größe des Betriebs und durch andere locale Verhältnisse bestimmt, und sind folglich sehr verschieden. In Hall fährt man die Strecken in der Regel 100 Meter lang auf, so daß nach Abzug des vorderen Theils KR für das eigentliche Sinkwerk eine Länge von 75 bis 80 Meter bleibt. Die Höhe der Strecken beträgt in der Regel 2 Meter und deren Breite 1 Meter. Aus ihren Stößen werden nach rechts und links die Querschläge MM, von diesen aus die Parallelstrecken NN, und endlich die Oerter mm und nn, welche, um Kosten zu ersparen, etwas geringere Dimensionen erhalten, aufgefahren. Die in der Mitte des Sinkwerks liegenden Querschläge sind in der Regel 30 Meter lang, die nach beiden Enden zu liegenden sind etwas kürzer.

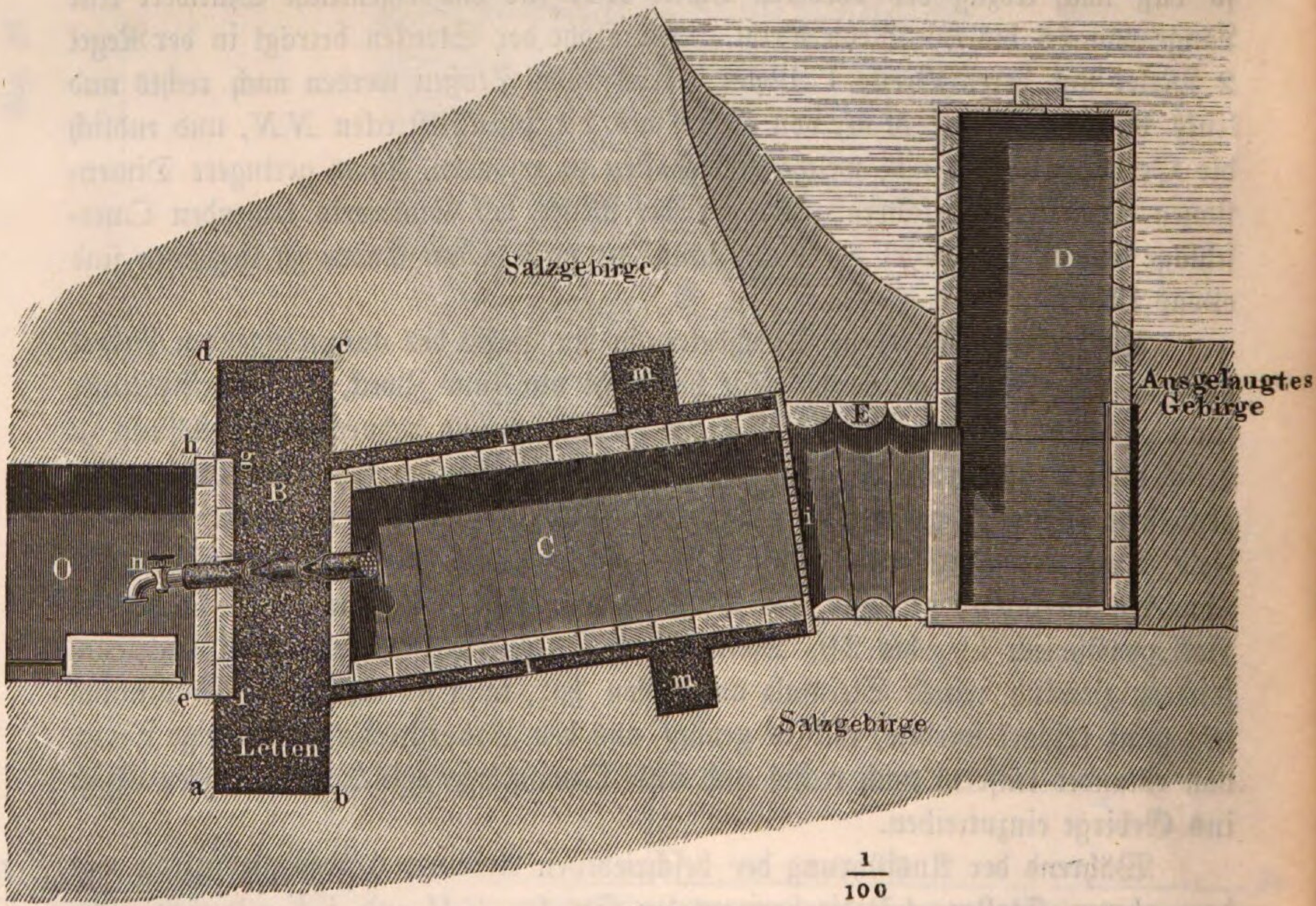
Die soeben beschriebene Durchörterung der Basis des auszulaugenden Feldes wird die Veröffnung genannt. Sie hat nicht nur zum Zweck, die Angriffspunkte für das später einzulassende Wasser zu vermehren und dadurch die Auflösung zu beschleunigen, sondern auch dem Werk sogleich die gehörige, dem Betriebsplan angemessene Weite zu geben. Die Dicke der einzelnen Pfeiler, in welche man das Feld durch die Veröffnung eintheilt, ist bei ärmerem Salzgebirge, welches sich schwierig auslaugt, geringer als bei reicherem leicht löslichem. Sie beträgt in Hall gewöhnlich $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Meter. Auf Salzwerken, wo man nicht Salzthon, sondern ziemlich reines Steinsalz aufzulösen hat, kann die kostspielige Veröffnung fast ganz erspart werden, und es genügt aus den Hauptstrecken RL einige Meter von einander entfernt nach rechts und links Querschläge von 2 bis 3 Meter Länge ins Gebirge einzutreiben.

Während der Ausführung der beschriebenen Arbeiten werden gleichzeitig aus dem oberen Stollen AB die horizontalen Strecken GH und EF getrieben. Er-

stere macht man vom Punkte H aus durch einen donlägigen Schacht, welcher bis auf die Sohle der Veröffnung niedergeht, mit dieser bei J durchschlägig und setzt sie dadurch mit dem Wöhrlangofen und dem tiefen Stollen in Verbindung. Sie dient dann zur Befahrung des Werkes und zur Einführung des Wassers. Die Strecke GH wird in gehöriger Entfernung von dem lothrecht über dem Langofen liegenden Punkt a angesetzt, so daß das Sinkwerk, welches sich bei seinem Fortschritt nach oben stetig erweitert, nicht eher in der durch GH gedachten Verticalebene anlangen kann, als bis die ganze Höhe des Berges ausgelaugt ist. Auch wird die Anlage des donlägigen Schachtes HJ so berechnet, daß bei der mit der Erhöhung der Sohle eintretenden Erweiterung des Sinkswerks der tiefste Punkt dieses sich durch den fortschreitenden Betrieb mehr und mehr verkürzenden Schachtes immer zwischen die neue Sohle und das Dach des Sinkwerks fällt. Es leuchtet von selbst ein, daß in Folge dieser Disposition zu jeder Zeit eine gefahrlose Befahrung dieses Schachtes stattfinden kann, um den Wasserstand im Sinkwerk zu beobachten.

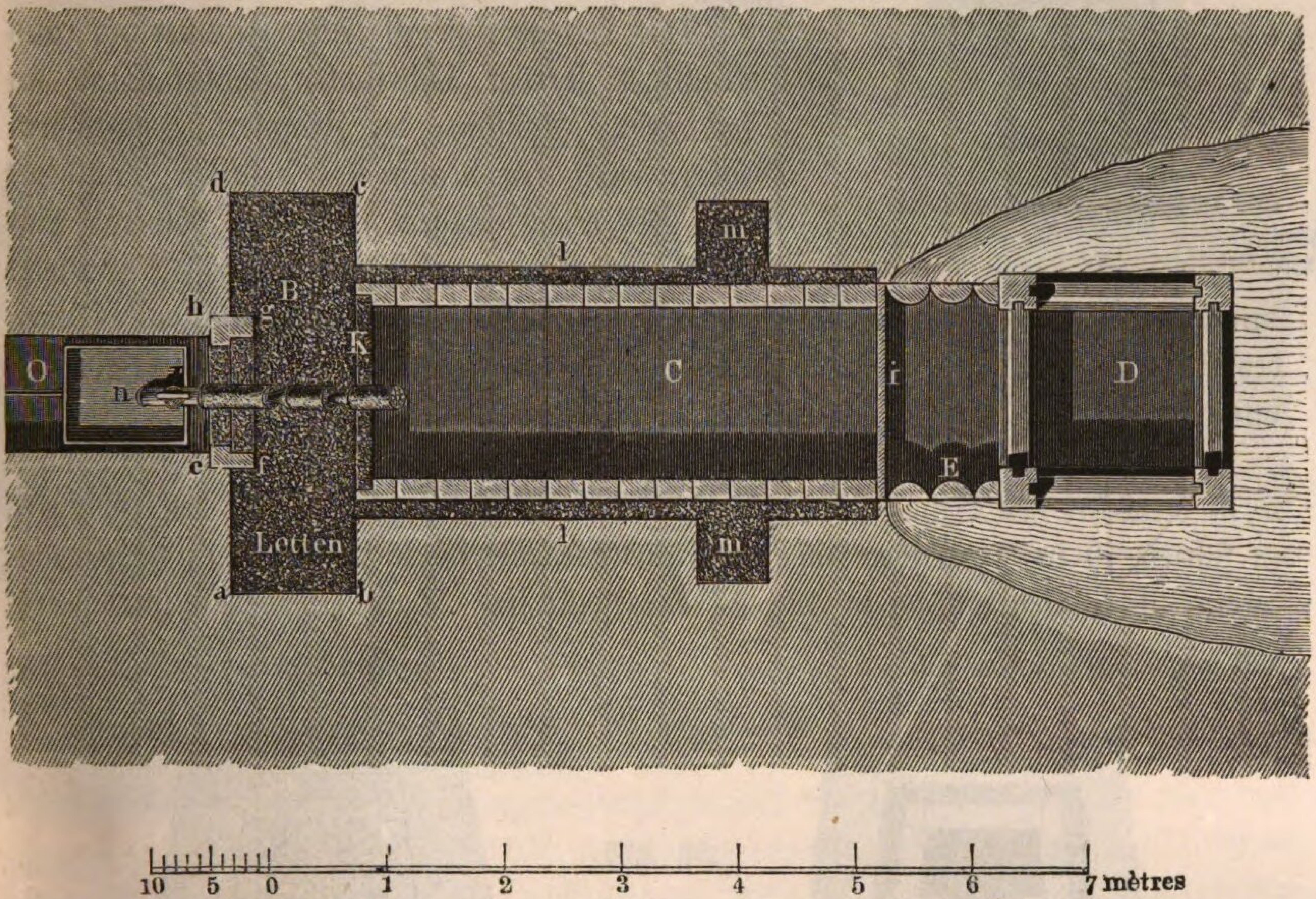
Die Strecke EF endet bei F mit einem erweiterten Raum, in dessen Mitte ein saigeres Gesenke bis auf die Sohle der Veröffnung niedergebracht wird. Dasselbe dient dazu, um ausgelaugtes Gebirge herauszufördern, wenn sich dieses im Sinkwerk zu sehr anhäuft. Das Gesenke endigt im Dach des Sinkwerks, und verkürzt sich also in dem Maße, in welchem sich letzteres erhöht. Da es nur befahren werden muß, wenn das Sinkwerk geleert ist, so kann man sich immer gegen die etwaige Gefahr des Zusammenbrechens sichern. Nach der Vollendung dieser

Fig. 24.



Arbeiten werden die Vorrichtungen zur Schließung des Sinkwerks, zur Eindämmung der Soole, welche darin erzeugt werden soll, und zum Ablassen derselben im Wöhrlangofen hergestellt, dessen vorderer Theil *KO* frei bleibt, um daselbst im Nothfall bei befürchtetem Durchbruch weitere Dammwerke errichten zu können. Die Gesammtheit dieser Vorrichtungen nennt man den Wöhrbau oder die Wöhre. Fig. 24 giebt den Aufriß und Fig. 25 den Grundriß einer der verschiedenen Con-

Fig. 25.

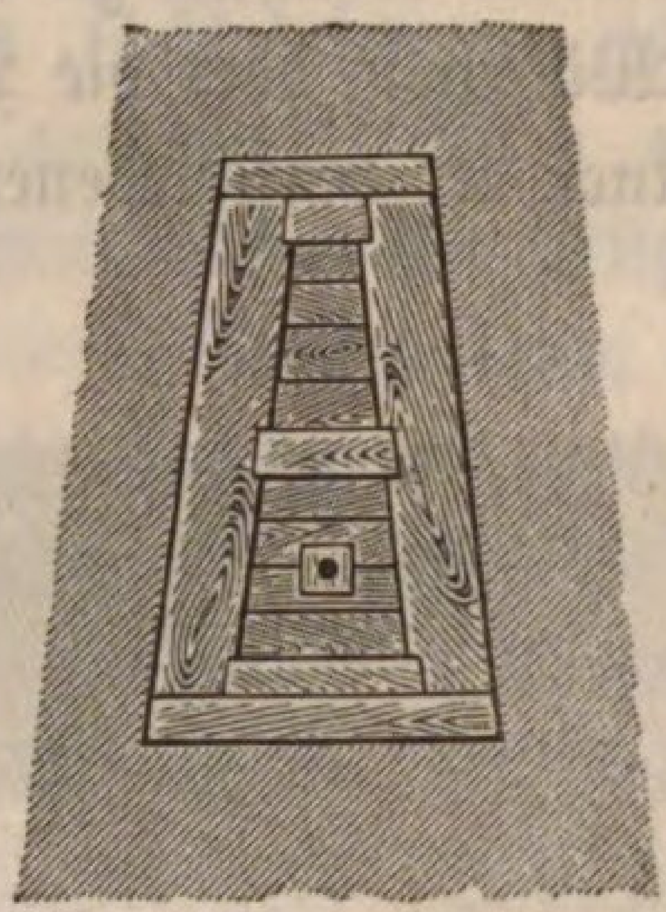


structionen des Wöhrbaues in $^1/_{100}$ der wirklichen Größe. Derselbe besteht aus dem Wöhrdamm *B*, dem Lettengerüst *C* und dem Sumpf *D*. Als Material dazu dient, außer dem nöthigen Holzwerk, ein sehr reiner und fetter Letten, der durch Verwitterung und durch sorgfältige Bearbeitung brauchbar gemacht und so oft mit gesättigter Soole behandelt wird, bis er aus derselben kein Salz mehr aufnimmt.

Wo der Wöhrdamm errichtet werden soll, da wird zunächst an den Stößen, auf der Sohle und in der Först des Wöhrlangofens eine zusammenhängende Schramme *abcd* etwas über 1 Meter tief und breit herausgeschlagen, die man Wöhrschramme nennt. Dann wird zu Anfang derselben aus starkem Holz der sogenannte Wöhrbund *efgh* errichtet, der den ganzen Wöhrbau gegen den freibleibenden Theil *O* des Wöhrlangsofens abschließt, und dessen Construction ohne Weiteres aus der Zeichnung erkannt wird. Fig. 26 (a. f. S.) stellt die vordere Ansicht desselben dar. Das hölzerne mit einem Messinghahn versehene Ablaßrohr geht in einer Höhe von 0,5 Meter über der Sohle durch den Wöhrbund und den Wöhrdamm hindurch und endigt sich im Lettengerüst mit einer Seihe aus Kupferblech, die das Eindringen fester Körper verhindert. Es wird mit präparirtem Letten fest umschlagen, worauf man den ganzen für den Wöhrdamm bestimmten Raum mit größter Sorgfalt dicht und

fest mit demselben Material ausfüllt. Dann wird zu größerem Schutz die starke Holzwand *K* (Fig. 29 und 30) vorgesetzt, bei welcher das Lettengerüst anfängt.

Fig. 26.



Durch Letzteres bezweckt man eine größere Sicherheit gegen Soolendurchbrüche zu erlangen, indem man den Wöhrdamm in einige Entfernung vom Angriffspunkt des Wassers bringt, da er sonst durch Lösung des hinter ihm stehenden Salzgebirges leicht umschnitten werden könnte.

Das Lettengerüst ist eine Zimmerung aus vierkantigen starken Thürstöcken, wobei Stock an Stock steht. Zwischen der Zimmerung und dem Gebirge wird ein Raum *l, l* gelassen und mit Letten fest ausgeschlagen, um das Gebirge hinter den Thürstöcken vollständig gegen die Einwirkung des Wassers zu schützen. Zur größeren Sicherheit verstopft man alle Fugen des Lettengerüstes mit Seilen und Moos und verstreicht sie mit Kalk, der in gesättigter Soole gelöscht wurde.

Auch die mit Letten fest ausgeschlagene, ins Gebirge eingehauene Schramme *m, m* vermehrt den Schutz gegen Durchbrüche. Um gegen den Druck des Gebirges zu sichern, ist in der halben Höhe der Thürstöcke eine starke Verspreizung angebracht, deren einfache Einrichtung in Fig. 27 dargestellt ist. Das Lettengerüst wird durch

Fig. 27.

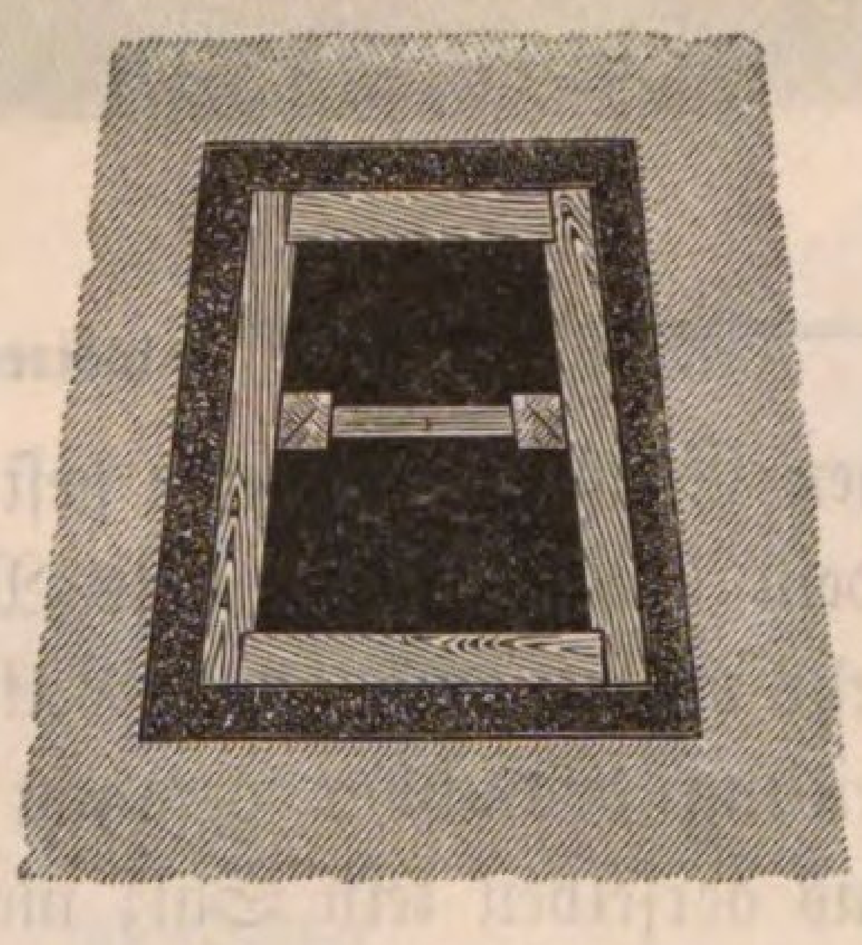
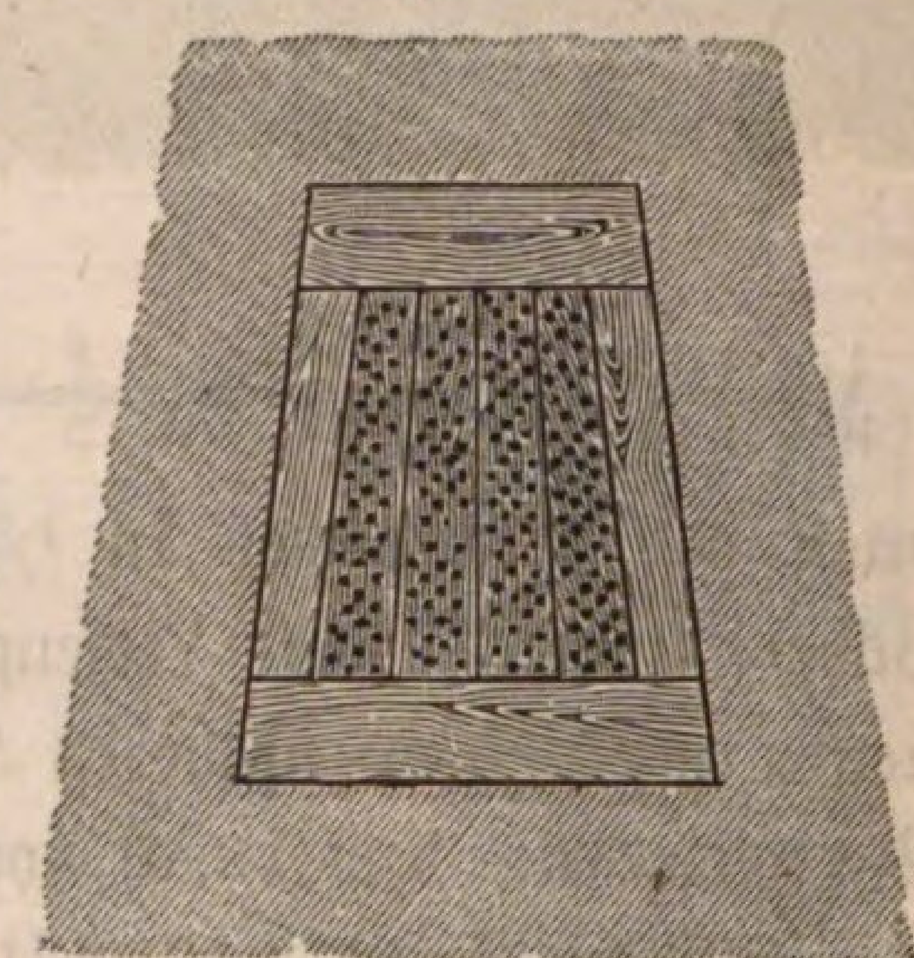


Fig. 28.



die Holzwand *i* geschlossen, die wie es Fig. 28 zeigt, mit zahlreichen Löchern versehen ist, welche die Soole durchlassen, aber größere feste Körper zurückhalten.

Der letzte Theil des Wöhrbaues, der Sumpf *D* (Fig. 29 und 30) ist eine schachtförmige Zimmerung, welche zum Zweck hat, den Weg für die abzulassende Soole dadurch offen zu erhalten, daß sie das herabfallende ausgelaugte Gebirge verhindert, sich unmittelbar vor die Schlußwand des Lettengerüstes zu legen und dieselbe zu verstopfen. Die einzelnen Vierungen, aus denen der Sumpf aufgebaut ist, liegen locker aufeinander, so daß die Soole zwischen denselben hineindringen kann. Er hat im Lichten eine Weite von ungefähr 1,4 Meter im Quadrat und wird nach jeder Entleerung des Sinkwerks in dem Maße erhöht, als durch die Auflösung dessen Förft (der sogenannte Himmel) gestiegen ist. Um die Verstopfung des Sumpfes durch herabfallendes Gebirge zu verhindern, deckt man ihn mit Boh-

len zu, die durch einen darüber liegenden Balken zusammengehalten und beschwert werden.

Da der Sumpf etwas entfernt vom Lettengerüst aufgebaut wird, so bringt

Fig. 29.

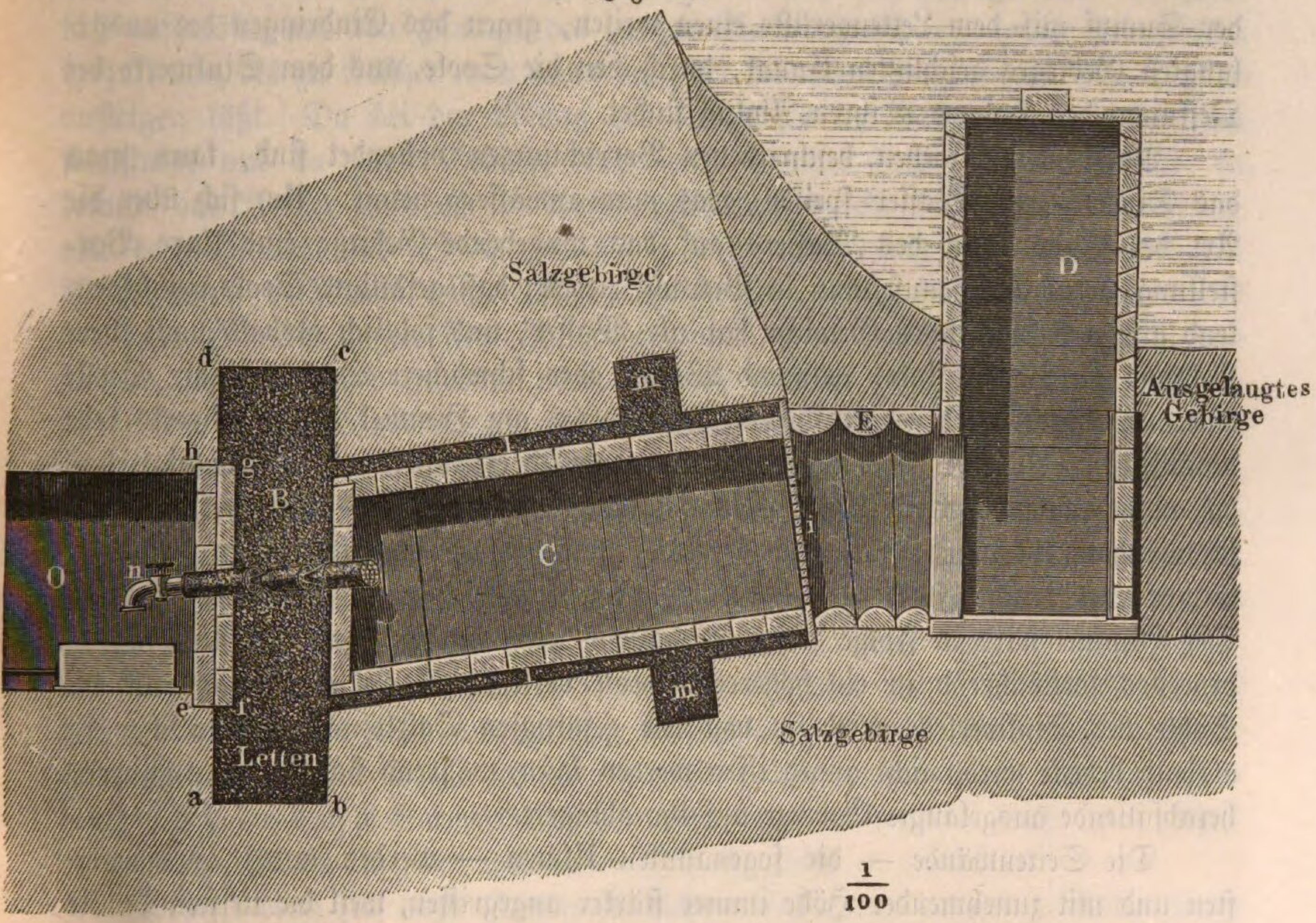
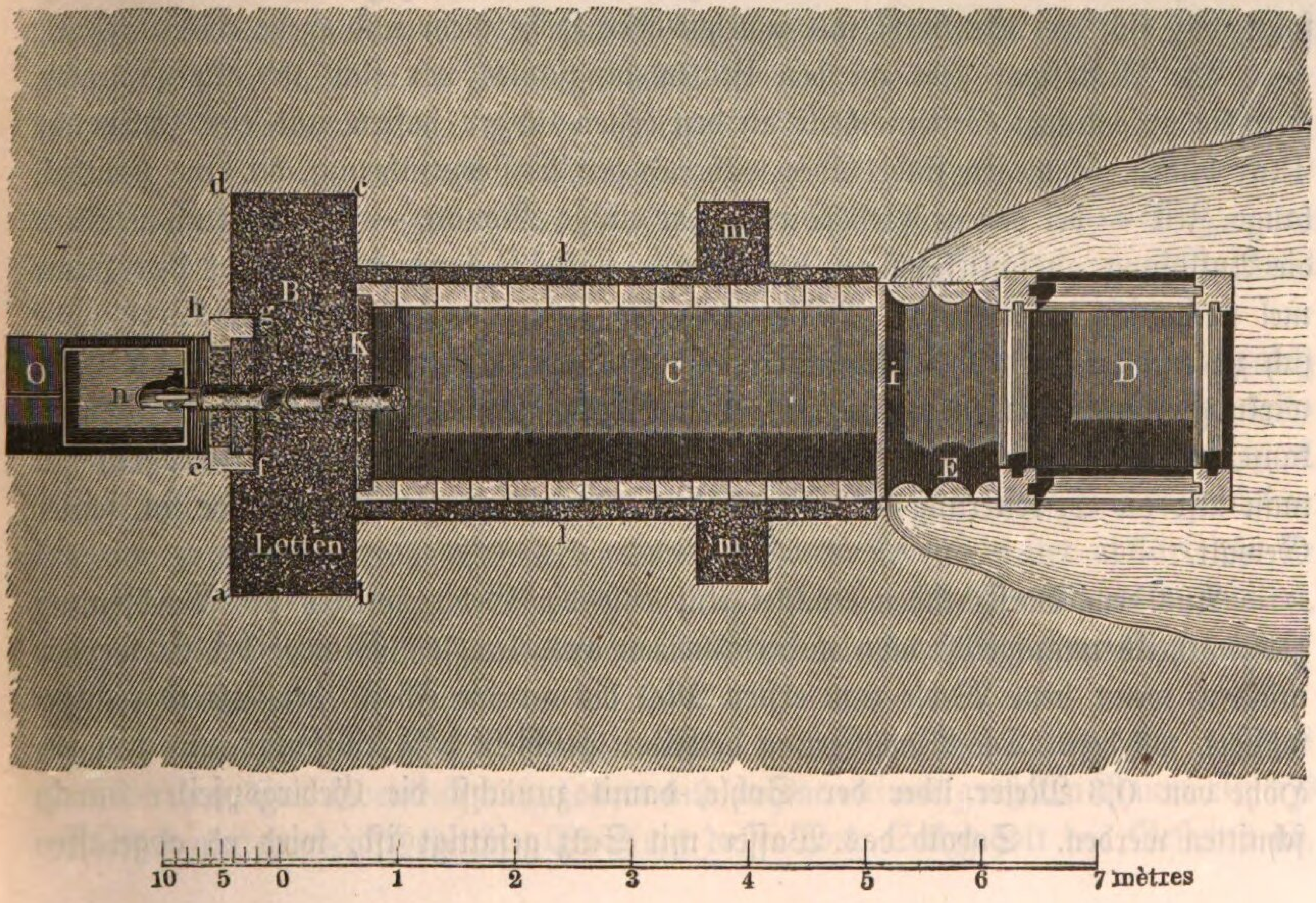


Fig. 30.



man ihn durch die starke Zimmerung *E* mit demselben in Verbindung. Diese ist eben so hoch und weit wie das Lettengerüst selbst, und ihre Schwellen, Stempel und Kappen sind so eingerichtet, daß sie sowohl unter sich als auch an die Schlußwand des Lettengerüstes und an den Sumpf genau anschließen. So bildet also der Sumpf mit dem Lettengerüste einen weiten, gegen das Eindringen des ausgelaugten Gebirges geschützten Canal, durch den die Soole aus dem Sinkwerke bei Oeffnung des Hahnes *n* ihren Abfluß findet.

Nachdem die soeben beschriebenen Vorrichtungen vollendet sind, kann man das Sinkwerk mit Wasser speisen, was man anwässern nennt. Um sich über die Art der Einwirkung des Wassers auf das umgebende Gebirge eine klare Vorstellung zu machen, muß man in Betracht ziehen, daß gesättigte Soole ein bedeutend größeres specifisches Gewicht hat als Wasser, und folglich alsbald nach ihrer Bildung zu Boden sinkt, während Wasser oder schwächere Soole an ihre Stelle tritt. Dadurch wird die Auflösung des Salzes am Himmel des Sinkwerks sehr begünstigt. Dieselbe wird außerdem noch dadurch erleichtert und beschleunigt, daß die ausgelaugten Gebirgstheile, welche nach der Auflösung des Salzes ihren Zusammenhang verlieren, sich vom Himmel ablösen und herabfallen, so daß also immer eine frische Fläche des Gesteins mit neuem Wasser in Berührung kommt. Der Himmel wird in Folge dieses Verhaltens während der Dauer des Auflösungsprocesses fortwährend in ein höheres Niveau verlegt. Dabei erhöht sich auch die Sohle des Sinkwerkes, weil sie von der gesättigten Salzlösung, mit welcher sie alsbald bedeckt wird, nicht angegriffen werden kann, während sich das vom Himmel herabfallende ausgelaugte Gebirge auf ihr ablagert.

Die Seitenwände — die sogenannten Ulmen — werden unten am wenigsten und mit zunehmender Höhe immer stärker angegriffen, weil die tiefsten Punkte zuerst mit gesättigter Soole und ausgelaugtem Gebirge bedeckt und folglich früher als die höheren Stellen der Einwirkung des Wassers entzogen werden. Daraus folgt, daß sich das Sinkwerk mit zunehmender Höhe mehr und mehr erweitert.

Die Auflösung geht an den Ulmen langsamer vor sich als am Himmel, weil die unlöslichen Gesteinstheile an den ersten länger haften und eine schützende Decke bilden. Dagegen findet aber während der Wasserzuführung, die eine ziemlich lange Zeit — bei den größten Sinkwerken einige Monate — in Anspruch nimmt, die Auflösung ausschließlich an den Ulmen statt, so lange das Wasser den Himmel noch nicht erreicht hat. Während dieser Zeit erweitert sich das Werk ohne sich zu erhöhen. Durch Beschleunigung der Wasserzuführung kann man die Einwirkung auf die Ulmen vermindern, so wie man sie umgekehrt dadurch vermehren kann, daß man das Wasser nicht bis zum Himmel ansteigen läßt. Hierdurch hat man also die Erweiterung der Sinkwerke bis zu einem gewissen Grade in seiner Gewalt.

Aus dem Vorstehenden leuchtet ein, daß die Gebirgspfeiler der Veröffnung größtentheils unaufgelöst vom niederfallenden ausgelaugten Gebirge bedeckt werden müßten, wenn neue Werke zum ersten Mal bis an die Förste der Strecken angewässert würden. Die Anwässerung derselben geschieht daher anfangs nur bis zur Höhe von 0,3 Meter über der Sohle, damit zunächst die Gebirgspfeiler durchschnitten werden. Sobald das Wasser mit Salz gesättigt ist, wird es abgelassen

und durch neues Wasser ersetzt. Nachdem die Gebirgspfeiler an der Sohle durchschnitten sind, trägt man fortwährend Sorge, daß das Wasser nicht höher als bis zur Berührung mit den nun frei herabhängenden Resten derselben ansteigt und gelangt auf diese Weise durch mehrere Anwässerungen dahin, diese Pfeiler ohne Salzverlust aufzulösen und den Himmel des ganzen Sinkwerks als eine horizontale Fläche herzustellen, bis zu welcher man dann bei jeder folgenden Anwässerung das Wasser ansteigen läßt. Da bei der Lösung des Kochsalzes in Wasser eine Contraction stattfindet und da jedes Gebirge mehr oder weniger hohle Räume enthält, so kommt das Wasser während des Auflösungsprocesses sehr bald außer Berührung mit dem Himmel des Sinkwerks, wenn dies nicht durch einen continuirlichen Wasserzufluß verhindert wird. Man läßt deshalb, auch nachdem das Sinkwerk bis zum Himmel angewässert ist, fortwährend einen schwachen Wasserstrahl zufließen, welcher Aetzer genannt wird. Wenn derselbe zu schwach fließt und in Folge davon der Wasserspiegel außer Berührung mit dem Himmel kommt, so werden die Ulmen des Sinkwerks stärker angegriffen und dessen Weite im Verhältniß zur Höhe wird größer. Fließt aber der Aetzer zu stark, so steigt das Wasser in den Schächten *HJ* und *F* (Fig. 23) über das Niveau des Himmels, übt auf diesen einen Druck aus, drängt sich in vorhandene Spalten ein, wäscht Vertiefungen an den Stellen aus, wo sich reinere, leichter lösliche Salzmassen befinden, und verursacht hierdurch sogenannte Gefälle, das heißt Loslösung und Herunterbrechen von nicht ausgelaugten Gebirgsmassen, deren Salzgehalt verloren geht, weil er auf der Sohle des Werks nicht gelöst werden kann. Daraus geht hervor, daß die größte Aufmerksamkeit darauf verwendet werden muß, dem Aetzer die gehörige Stärke zu geben und dessen Zufluß genau zu regeln.

Man bedient sich dazu eines wasserdichten Kastens von etwa $1/2$ Meter Länge und $1/3$ Meter Breite und Höhe, welcher Cementkasten genannt wird. Derselbe ist durch eine Scheidewand, die mit mehreren Löchern von verschiedener Größe versehen ist, in zwei Hälften getheilt und in der Weise zwischen die Wasserleitung eingesetzt, daß das Wasser in die eine Abtheilung einfließt und nur durch die Löcher der Scheidewand in die andere gelangen kann, aus welcher es ausfließt. Indem man nun, je nach Bedürfniß, eine gewisse Anzahl dieser Löcher verstopft, regelt man den Zufluß des Wassers und erfährt zugleich dessen Menge, da man vorher ermittelt hat, wie viel jede Oeffnung der Scheidewand in einer gewissen Zeit durchfließen läßt.

Sobald die im Werk befindliche Soole bis unter den Himmel vollständig gesättigt ist, läßt man den Wasserzufluß aufhören und zapft die Soole ab, nachdem sie einige Zeit im Sinkwerk ruhig stehen gelassen wurde, um sich zu reinigen.

Dessen ungeachtet fließt sie nicht vollkommen klar ab, und wird aus diesem Grunde zunächst in große Behälter geleitet, in denen sie sich weiter abklärt, ehe sie in die Siedepfanne gelangt. Auf ihrem Wege dahin wird sie mehrmals kubicirt, um etwaige Soolenverluste aus den in der Erde liegenden Leitungen sofort bemerkbar zu machen.

Die unlöslichen Gesteinstheile, welche nach der Auslaugung des Salzes zurückbleiben, sind bedeutend aufgelockert und nehmen einen größeren Raum ein als im festen anstehenden Gebirge. Es hängt daher vom Salzgehalt des Gesteins ab,

ob die durch Auflockerung bewirkte Vergrößerung des Volums weniger oder ob sie mehr beträgt, als das Volum des durch die Auflösung entfernten Salzes. Im ersten Fall erhöht sich die Sohle des Sinkwerks weniger bedeutend als der Himmel, und die Höhe des ausgelaugten hohlen Raumes wächst mit jeder neuen Anwässerung. Im zweiten Fall erhöht sich die Sohle des Sinkwerks bedeutender als dessen Himmel. Der leere Raum zwischen beiden nimmt folglich bei jeder neuen Anwässerung an Höhe ab und man ist genöthigt, von Zeit zu Zeit einen Theil des ausgelaugten Gebirges herauszufördern, damit im Sinkwerk Raum genug zur Aufnahme der gehörigen Menge von Wasser bleibt.

Diese Arbeit wird die Säuberung genannt, und das ausgelaugte Gebirge, welches sich auf dem Boden anhäuft, heißt Werklaist. Bei dem armen Salzgebirge in Hall beträgt die Höhe des Werklaistes oft $^3/_5$ mehr als die Höhe des vom Himmel abgelaugten Gebirges, so daß sich also bei einer Erhöhung des Himmels um 10 die Sohle des Sinkwerks um 16 erhöht und folglich 6 vom Werklaist herausgeschafft werden müssen, wenn man das Sinkwerk in seiner ursprünglichen Höhe erhalten will. Man entfernt bei jeder Säuberung so viel Werklaist, daß der leere Raum zwischen Sohle und Himmel in einer Höhe von 2 bis $2^1/_2$ Meter hergestellt wird.

Das ausgelaugte Gebirge ist mit gesättigter Soole imprägnirt, welche die Räume zwischen den einzelnen Gesteinstheilen ausfüllt. Hierdurch entsteht ein ziemlich bedeutender Verlust von Salz, der leider unvermeidlich ist.

Nachdem die Säuberung vollendet und diejenigen Stellen der Ulmen, an denen das Wasser etwa zu tief eingedrungen, durch eine Lettenbekleidung geschützt worden sind, und nachdem ferner der Sumpf bis nahe an den Himmel erhöht, so wie auch die etwa nöthige Reparatur des Wöhrwerks vollendet ist, kann eine neue Anwässerung beginnen. Dabei wandert das Sinkwerk immer weiter in die Höhe bis endlich sein Himmel im Niveau der Sohle des oberen Stollens angelangt ist, wonach es dann für immer verlassen wird. Wir erwähnten schon früher, daß sowohl die Höhe der zwischen je zwei Hauptstollen liegenden Etage, als auch die Größe der Basis des Sinkwerks von der Beschaffenheit des Gebirges und von der Vollkommenheit des Betriebsverfahrens abhängt und können dies jetzt näher begründen, nachdem wir gesehen haben, daß das Werk mit zunehmender Höhe immer weiter und also sein Himmel immer größer wird. Es hängt nämlich von der Festigkeit des Gebirges ab, welche Ausdehnung der Himmel erreichen kann ohne zusammenzubrechen, und dadurch ist für jedes Gebirge eine Normalgröße desselben gegeben, die nicht überschritten werden darf. Sie beträgt zu Hall mehr als 20,000 Quadratmeter. Die Zunahme der Größe des Himmels im Verhältniß zu seiner Erhöhung wird bei gleichartigem Gebirge durch das Betriebsverfahren und namentlich durch die Zeitdauer der Wasserzuführung bedingt. Nach diesen Umständen muß sich folglich die Ausdehnung der Veröffnung (der Basis) und die Höhe der auszulaugenden Etage richten, welche sich wiederum gegenseitig bedingen, indem bei zunehmender Größe der Basis die Höhe der Etage geringer werden muß, um dieselbe Größe des Himmels zu erzielen. Bei Feststellung dieser Dimensionen entscheiden die gesammten Betriebsverhältnisse und es ist dabei auch der Umstand zu berücksichtigen, daß sich der Druck, den die Soole auf den Wöhrdamm ausübt und

folglich die Gefahr des Durchbruchs mit der Höhe vermehrt. Da jeder neue Bergaufschluß durch einen Hauptstollen sehr große Kosten verursacht und es folglich von Wichtigkeit ist, mit Hülfe eines jeden Stollens eine möglichst hohe Etage abzubauen, — da ferner durch Betriebsfehler die größten Verluste an Salzgebirge veranlaßt werden können, womit zugleich die Gewinnungskosten des Salzes erhöht werden, indem die Vorrichtungsarbeiten einer kleineren Salzmenge zur Last kommen, so ist leicht einzusehen, daß dieser anscheinend sehr einfache Betrieb mit größter Umsicht geführt werden muß und daß zu seiner untadelhaften Leitung bedeutende geistige Kräfte in Anspruch genommen werden.

Die Zeit, welche das Anwässern, Sättigen und Ablassen der Soole erfordert, ist verschieden und hängt von der Größe der Werke, der Stärke des Wasserzuflusses und des Soolenabflusses, sowie auch von der leichteren oder schwereren Löslichkeit des Gebirges ab.

Die Füllung der kleineren Sinkwerke dauert einige Wochen, während die der größten drei bis vier Monate in Anspruch nimmt. Etwa eben so lange Zeit erfordert das Ablassen der Soole, und die Sättigung nimmt bei den größten Werken über zehn Monate in Anspruch. Man sieht also, daß große Sinkwerke für einen vollständigen Umtrieb ein bis zwei Jahre erfordern, während kleine Werke mehrmals jährlich angewässert werden können.

In Hall schreitet in den angewässerten Sinkwerken die Erhöhung des Himmels oder mit anderen Worten die Auslaugung des Gebirges am Himmel wöchentlich um 0,03 bis höchstens 0,06 Meter vor.

Es leuchtet ein, daß sich besonders solche Localitäten gut für den Sinkwerksbetrieb eignen, wo die salzführenden Schichten hoch über einer nahen Thalsohle liegen, wie bei Hall. Dort kann man die Siedeanstalten in tieferem Niveau anbringen und die Soole durch das Stollenmundloch nach denselben ablaufen lassen.

Wo dagegen das Salzgebirge unter der Thalsohle liegt, da muß die Soole durch Pumpwerke zu Tage gefördert werden. Obgleich dadurch der Sinkwerksbetrieb vertheuert wird, so ist er doch selbst in diesem Falle vortheilhafter, als die bergmännische Gewinnung des Steinsalzes, wenn dasselbe zur directen Verwendung nicht rein genug ist, sondern durch Auflösung von den fremden Bestandtheilen getrennt werden muß. Bei solchen Verhältnissen zieht man es aber häufig vor, die Auslaugung nicht durch Sinkwerke, sondern mit Hülfe von Bohrlöchern vorzunehmen.

Die Auslaugung des Salzgebirges mit Hülfe von Bohrlöchern unterscheidet sich dadurch von der schon oben betrachteten Gewinnung von Soolquellen aus Bohrlöchern, daß bei dieser der bereits vorhandenen Soole durch das Bohrloch nur ein Weg gebahnt wird, auf dem sie als Quelle zu Tage treten kann, während bei jener mit Hülfe des Bohrlochs Wasser an früher trockene Stellen des Salzgebirges geleitet und nach der Sättigung zu Tage gefördert wird.

Die Bohrlöcher erhalten in der Regel eine Weite von 15 bis 20 Centimeter und müssen so tief als möglich in das Steinsalzgebirge niedergebracht werden. Ebenso wird das zur Soolenförderung dienende Pumpenrohr möglichst tief in das Bohrloch eingehängt, um die Soole von da zu entnehmen, wo sie am stärksten ist.

In der Regel sind im Gebirge selbst genügende Wasserzuflüsse vorhanden, durch welche das Bohrloch angefüllt wird. Die Wassersäule, welche sich dadurch zwischen der Wand des Bohrlochs und der äußeren Fläche der Pumpenröhren bildet, hält einer Säule von Soole im Innern der Pumpenröhren das Gleichgewicht, deren Höhe zur Höhe der ersteren im umgekehrten Verhältniß der specifischen Gewichte beider Flüssigkeiten steht — also im Verhältniß von 10:12, wenn sich in der Pumpe starke Soole von 1,2 specifischem Gewicht befindet. Die Füllung des Bohrlochs mit Wasser bewirkt also eine bedeutende Ersparung, da in Folge derselben die gesättigte Soole im Innern der Pumpenrohre bis auf $^5/_6$ der ganzen Höhe steigt, und nur für das übrige Sechstheil Kraftaufwand zur Hebung erforderlich ist.

Da, wo man keine überflüssige Wasserkraft zur Verfügung hat, ist dieser Umstand von großer Wichtigkeit. Man stellt deshalb in der Regel eine wasserdichte Verröhrung des Bohrlochs bis auf das Steinsalzlager her, wenn die Zerklüftung oder die Durchdringlichkeit des Dachgebirges eine vollständige Füllung des Bohrlochs ohne diese Vorrichtung nicht gestattet.

In diesem Falle, sowie auch wenn natürliche Zuflüsse fehlen, führt man das nöthige Wasser in das Bohrloch ein. Dieses wird dann an der Oberfläche zu einem Bassin erweitert, welches man fortwährend mit Wasser gefüllt hält. Manchmal zieht man es vor, zwei Bohrlöcher zu benutzen, von denen das eine die Soolpumpe aufnimmt und das andere für die Wasserzuführung dient.

Bei diesen Dispositionen fließt während des Betriebs der Pumpe dem Steinsalzlager so viel neues Wasser zu, als Soole herausgefördert wird. Das Salz der Gebirgswände löst sich fortwährend auf, wodurch ein hohler Raum entsteht, der sich mehr und mehr erweitert. Damit vergrößert sich die Berührungsfläche zwischen Salz und Wasser, wodurch die Soolbildung beschleunigt wird.

Neue Bohrlöcher können anfangs nur eine geringe Menge gesättigter Soole liefern und man begnügt sich oft Jahre lang mit einer schwächeren Lösung, um eine größere Salzproduction zu erzielen. Die Möglichkeit, diesen Zweck auf solche Weise zu erreichen, beruht darauf, daß Lösungsmittel um so rascher wirken, je weniger von dem aufzulösenden Körper sie bereits aufgenommen haben.

Die Soolengewinnung mit Hülfe von Bohrlöchern hat den Nachtheil, daß man dabei die Stellen, wo das Wasser wirken soll, nicht beliebig bestimmen und begränzen kann, wie dies beim Sinkwerksbetrieb geschieht. Bei ziemlich reinen Steinsalzlagern ist dieser Umstand nicht von großer Bedeutung, da in solchem Gebirge ein Bohrloch lange Zeit betrieben werden und große Quantitäten von Salz liefern kann. Er ist dagegen sehr zu berücksichtigen wenn man Lager von Salzthon, oder von Steinsalz, welches bedeutende Mengen fremder Bestandtheile enthält, auszubeuten hat. In solchem Gebirge kann nämlich ein Bohrloch nur verhältnißmäßig kurze Zeit dienen, weil die ungelöst bleibenden Gesteinstheile bald eine schützende Decke bilden, welche die weitere Einwirkung des Wassers verhindert. Die oft sehr großen Kosten der Abteufung eines Bohrlochs müssen also unter solchen Umständen für die Gewinnung einer verhältnißmäßig geringen Salzmenge aufgewendet werden. Um eine Idee über die Salzmengen zu geben, welche

aus Bohrlöchern gewonnen werden können, bemerken wir, daß auf der würtembergischen Saline Rottenmünster zwei zusammen betriebene, 80 Fuß von einander entfernte, in ziemlich reinem Salzgebirge stehende Bohrlöcher zwar noch gute Soole lieferten als über $1\frac{1}{2}$ Millionen Centner Salz aus denselben gewonnen worden waren, daß aber die eingetretene Erschwerung des Auflösungsprocesses durch Schlammanhäufung ein baldiges Eingehen dieser Bohrlöcher erwarten ließ.

Neue Bohrlöcher, welche zur Fortsetzung des Betriebs dienen sollen, müssen in ansehnlicher Entfernung von den verlassenen niedergebracht werden, um bei der gänzlichen Unwissenheit über die Richtung, in welcher das Wasser früher gewirkt hat, sicher zu sein, daß man in frisches Feld kommt. Dadurch geht ein bedeutender Theil der Salzablagerung gänzlich verloren, und der Bohrlochsbetrieb wird also ein wahrer Raubbau, den spätere Generationen verfluchen werden.

Ein weiterer Nachtheil dieses Betriebs besteht darin, daß man die Soole nicht vollständig gesättigt, wie beim Sinkwerksbetrieb, erhalten kann. Der Gehalt der Bohrlochssoolen an Rohsalz (Kochsalz nebst den fremden Salzen) steigt nie erheblich über 26 Proc., während die Sinkwerkssoolen bis auf 28 Proc. gebracht werden können. Daraus resultiren für diese letzteren erhebliche Vortheile beim Siedereibetrieb.

Diese Umstände sollten dazu veranlassen, den Sinkwerksbetrieb überall einzuführen, wo es die Beschaffenheit des Gebirges zuläßt.

β. 2. b. Darstellung von Salzsoolen aus abgebautem Salzgebirge.

An manchen Orten, namentlich in England, wird Soole aus Salzgebirge gewonnen, welches bereits durch Bergbau zu Tage gefördert ist. Dies Verfahren kann in Localitäten, die keinen freien Abfluß der Soole aus der Salzlagerstätte zulassen, sondern Pumpwerke zur Förderung derselben nöthig machen, ebenso vortheilhaft als der Betrieb durch Sinkwerke sein, wenn das auszulaugende Gebirge sehr reich an Steinsalz ist. Die Förderung von armem Salzgebirge verursacht aber immer einen viel größeren Kostenaufwand als die Förderung der daraus zu gewinnenden Soole. Auch ist die Soolenbereitung in besonderen Apparaten kostspieliger als in der Salzlagerstätte, weil bei der ersten die sämmtlichen ausgelaugten Gebirgsmassen wieder fortgeschafft werden müssen. Bei armem Salzgebirge ist daher dies Verfahren unter allen Umständen weniger vortheilhaft als die Auslaugung auf der Lagerstätte. Es wird auch nur dann angewendet, wenn es die Beschaffenheit des Gebirges durchaus erfordert, wie zum Beispiel bei Bex in der Schweiz. Der Anhydrit, aus welchem das dortige Salzgebirge besteht, enthält durchschnittlich 450 Kilogramm Salz im Kubikmeter und ist so fest und zusammenhängend, daß er in Wasser nicht zerfällt. Er muß deshalb durch Bergbau gewonnen und vor der Auslaugung, welche theilweise in ausgehauenen Räumen der Gruben vorgenommen wird, zerkleinert werden. Das Verfahren, welches bei der Auflösung von bereits gefördertem Salzgebirge angewendet wird, ist sehr einfach. Große Behälter, die man am besten aus starken Bohlen zimmert, in die Erde eingräbt und mit Letten umstampft, werden in der Hälfte ihrer Höhe mit einem aus Latten zusammengelegten Senkboden versehen. Auf diesen schüttet man das auszulaugende Material, und füllt dann den Behälter mit Wasser an,

welches den Salzgehalt auflöst. Da die concentrirte Lösung sogleich nach ihrer Bildung zu Boden sinkt und neues Wasser an deren Stelle tritt, so geht die Auflösung sehr rasch von Statten. Feine Gesteinstheilchen, welche sich loslösen, lagern sich auf dem Boden des Behälters ab, und wenn nach Vollendung der Auflösung die Soole etwas über demselben abgezapft wird, nachdem sie einige Zeit ruhig stehen geblieben, so erhält man sie klar und rein.

Wenn es die Terrainverhältnisse gestatten, so legt man die Auslaugebehälter so hoch, daß die Soole durch Hähne abfließen kann, — andern Falls wird sie ausgepumpt. Durch wiederholte Auswaschung, wobei die gewonnene schwache Salzlösung zur Behandlung von neuem Gebirge dient, kann der ganze Salzgehalt ohne erheblichen Verlust gewonnen werden. Die Dimensionen der Auslaugebehälter richten sich nach der Größe der Production. Der ganze Apparat ist so einfach, daß es überflüssig erscheint, denselben durch Zeichnung darzustellen.

In Dieuze nahm man früher die Auslaugung in einer Reihe neben einander stehender communicirender Kasten vor, wobei die Flüssigkeit abwechselnd unten und oben aus dem vorhergehenden in den nächstfolgenden Kasten floß. Man sieht leicht ein, daß dieses System fehlerhaft ist. Die schwächere und specifisch leichtere Lösung, welche aus einem vorderen Kasten in den nächstfolgenden am Boden eingeführt wird, kann unmöglich die darin befindliche schwerere Lösung in regelmäßiger Schicht in die Höhe drängen. Sie wird sich vielmehr zum Theil damit vermischen und zum Theil neben ihr hinweg an der Seitenwand aufsteigen. An anderen Stellen wird die Flüssigkeit stagniren, und das dort befindliche Salzgebirge kann also nicht ausgelaugt werden. Anders verhält sich die Sache, wenn man die Lösung durch ein Rohr vom Boden jedes Behälters oben in den nächstfolgenden einführt. Bei einer solchen Einrichtung kann die vollständige Auslaugung leicht erzielt werden.

Wir wollen nun die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Salzsoolen betrachten.

γ. Zusammensetzung und Eigenschaften der Salzsoolen.

Weder die natürlichen noch die künstlichen Salzsoolen sind reine Kochsalzlösungen. Alle enthalten größere oder geringere Mengen von fremden Salzen, durch welche ihre Eigenschaften modificirt werden. Wir müssen deshalb diese Verhältnisse näher betrachten, ehe wir die Abscheidung des Salzes besprechen.

Folgende Zusammenstellung von Analysen mag zur Belehrung über die Zusammensetzung der Salzsoolen dienen. Dabei ist zu bemerken, daß die einzelnen Bestandtheile möglicher Weise zu anderen Verbindungen gruppirt sein können, als die Analysen angeben und daß verschiedene Temperaturen auch Verschiedenheiten in dieser Hinsicht bedingen. Die Gesammtheit aller in einer Soole enthaltenen festen Bestandtheile wird Rohsalz genannt.

Durch v. Bibra ist das Wasser verschiedener Meere analysirt und folgende Zusammensetzung desselben mitgetheilt worden:

	In 100 Theilen enthält das Wasser		
	des stillen Meeres.	des atlantischen Meeres.	der Nordsee.
Chlornatrium	2,5877	2,6424	2,5513
Bromnatrium	0,0401	0,0400	0,0373
Schwefelsaures Kali	0,1359	0,1625	0,1529
Schwefelsauren Kalk	0,1622	0,1597	0,1622
Schwefelsaure Magnesia	0,1104	0,0678	0,0706
Chlormagnesium	0,4345	0,4022	0,4641
Gesammtmenge der Salze	3,4708	3,4746	3,4384
Wasser	96,5292	96,5254	96,5616
	100,0000	100,0000	100,0000

Außer obigen Bestandtheilen waren noch Jod, Eisen, Kieselerde, Phosphorsäure und organische Substanzen vorhanden, aber in so geringen Mengen, daß die quantitative Bestimmung dieser Körper nicht möglich war. Das untersuchte Wasser zeigte eine schwache alkalische Reaction und dessen specifisches Gewicht bei 19,4° R. war 1,026.

Usiglio fand im Wasser des mittelländischen Meeres an der französischen Küste:

Chlornatrium	2,9424
Bromnatrium	0,0556
Chlorkalium	0,0505
Schwefelsauren Kalk	0,1357
Schwefelsaure Magnesia	0,2477
Chlormagnesium	0,3219
Kohlensauren Kalk	0,0114
Eisenoxyd	0,0003
Gesammtmenge der Salze . . .	3,7655
Wasser	96,2345
	100,0000

Fr. v. Alberti giebt in seiner halurgischen Geologie folgende Zusammenstellung von Analysen des Meerwassers:

	Atlantisches Meer.			Mittelmeer nach Laurens.	Ostsee nach Pfaff.	Nordsee nach Clemm.	Schwarzes Meer nach Göbel.	Azow'sches Meer nach Göbel.
	Hohes Meer nach Marcet.	Französische Küste nach Vogel.	Golf von Leith nach Murray.					
Chlornatrium	3,0457	2,5100	2,1800	2,7220	1,3080	2,4840	1,4019	0,9658
Chlorkalium	—	—	—	0,0010	—	0,1350	0,0189	0,0127
Chlormagnesium	0,3221	0,3500	0,4860	0,6140	0,1950	0,2420	0,1304	0,0887
Brommagnesium	—	—	—	—	—	—	0,0005	0,0003
Doppelt kohlensaurer Kalk	—	0,0200	—	0,0010	—	—	0,0354	0,0022
Kohlensaure Magnesia	—	—	—	0,0190	0,0250	—	0,0208	0,0128
Schwefelsaure Magnesia	0,2460	0,5780	—	0,7020	0,2000	0,2060	0,1470	0,0764
Chlorcalcium	—	—	0,0870	—	0,0070	—	—	—
Schwefelsaures Natron	—	—	0,3500	—	—	—	—	—
Kohlensäuregas	—	0,0230	—	—	—	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk	0,1508	0,0150	—	0,0150	0,0340	0,1200	0,0104	0,0287
Gesammtmenge der Salze	3,7646	3,4960	3,1030	4,0740	1,7690	3,1870	1,7653	1,1876
Wasser	96,2354	96,5040	96,8970	95,9260	98,2310	96,8130	98,2347	98,8124
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

Wie man aus Vorstehendem ersieht, ist der Salzgehalt der Meere nicht überall gleich groß, was sich durch die vom Klima bedingte Verschiedenheit der Verdunstung, und durch die aus benachbarten Salzlagern herkommenden mehr oder minder großen Salzzufuhren erklärt.

Um die Zusammensetzung des Wassers schwacher Soolquellen kennen zu lehren, entnehmen wir folgende Tabelle aus Knapp's Lehrbuch der chemischen Technologie.

	In 100 Theilen enthält die Soole von						
	Artern.	Nauheim.	Sooden.	Kreuznach.	Salzhausen.	Rodenberg.	Schwalheim.
Chlornatrium	2,829	2,506	1,475	1,415	0,943	0,633	0,155
Chlorkalium	0,004	Spur	0,037	0,006	0,009	—	—
Chlormagnesium	0,038	0,085	—	0,023	0,080	—	0,023
Chlorcalcium	—	0,203	—	0,261	—	—	—
Chlorlithium	—	—	Spur	Spur	Spur	—	—
Brommagnesium	—	—	Spur	—	—	—	Spur
Bromnatrium	—	Spur	—	—	0,00003	Spur	—
Jodmagnesium	—	—	—	Spur	—	Spur	—
Schwefelsaures Kali	0,004	—	—	—	—	—	—
Schwefelsauren Kalk	0,158	0,005	0,011	—	0,080	0,222	—
Schwefelsaures Natron	0,092	—	—	—	—	0,036	0,008
Schwefelsaure Magnesia	0,004	—	—	—	—	—	—
Kohlensauren Kalk	0,042	0,150	0,126	0,003	0,057	0,018	0,056
Kohlensaure Magnesia	—	0,048	0,024	0,001	—	Spur	0,005
Kohlensaures Eisenoxydul	0,012	0,004	0,004	0,005	0,001	—	0,001
Kohlensaures Manganoxydul	—	Spur	—	—	—	—	—
Phosphorsaure Thonerde	—	—	—	Spur	Spur	—	—
Thonerde	—	—	0,0005	0,001	—	—	—
Kieselerde	—	0,007	0,004	0,013	0,001	—	0,002
Quellsäure	—	—	Spur	—	Spur	Spur	Spur
Organische Materie	0,017	—	—	Spur	Spur	—	—
Kohlensäure	—	0,162	0,211	—	0,027	1/7 Vol.	0,296
Gesammtmenge	3,200	3,170	1,8925	1,728	1,19803	0,909	0,546

Zur Vergleichung lassen wir die Analyse der zu Lüneburg entspringenden Soole folgen, die sich durch ihren großen Salzgehalt auszeichnet. Dieselbe ist von Hinüber untersucht worden, der folgende Zusammensetzung dafür angiebt:

Kohlensaures Eisenoxydul	0,0015
Kohlensaure Kalkerde	0,0072
Kieselerde	0,0029
Schwefelsaures Kali	0,0381
Schwefelsaure Kalkerde	0,3406
Schwefelsaure Magnesia	0,2455
Chlormagnesium	0,1271
Chlornatrium	24,6648
Brom, Kohlensaure Magnesia, Bitumen	Spuren
Gesammtmenge der Salze	25,4277
Wasser	74,5723
	100,0000

Die folgenden Analysen einiger Soolquellen der preußischen Provinz Sachsen von Heine, die wir aus dessen umfassender, in Karsten's Archiv für Mineralogie u. s. w. Band 19, Jahrgang 1845 enthaltener Untersuchung der Soolen und Producte sämmtlicher Salinen der genannten Provinz entnehmen, geben zugleich einen Ueberblick darüber, wie dieselbe Soole in Beziehung auf ihre näheren Bestandtheile in verschiedener Weise zusammengesetzt gedacht werden kann.

	Es enthalten 100 Theile der Soole von:			
	Schönebeck, Schacht Nr. III.	Dürrenberg.	Teuditz, Hauptschacht.	Halle, Gutjahrbrunnen.
Organische Substanz . . .	0,001	—	—	—
Kieselsäure	0,002	0,002	0,004	—
Eisenoxyd	0,002	0,001	—	—
Thonerde	Spur	0,001	—	—
Kohlensäure	0,003	0,0067	1,0105	Spur
Schwefelsäure	0,320	0,408	0,253	0,272
Chlor	6,332	4,641	0,821	11,155
Kalkerde	0,137	0,243	0,096	0,262
Talkerde	0,077	0,073	0,030	0,174
Kali	0,080	0,045	0,010	0,105
Natron	5,545	3,923	0,781	9,442
Gesammtmenge	12,499	9,3437	2,0055	21,410
Bringt man die dem Chlor äquivalenten Mengen Sauerstoff in Abzug mit:				
	1,424	1,047	1,1852	2,516
so ergiebt sich der Rohsalzgehalt:	11,075	8,2957	1,8203	18,894

Aus diesen Resultaten berechnet nun Heine die näheren Bestandtheile der Soolen für drei verschiedene Voraussetzungen.

Er giebt nämlich:

I. die wahrscheinliche Zusammensetzung in den Temperaturen unter 0° R.;

II. die wahrscheinliche Zusammensetzung in den Temperaturen zwischen 15° und 80° R. und

III. die Zusammensetzung, welche man findet, wenn man die stärksten Basen den stärksten Säuren zutheilt, jedoch mit der Ausnahme, daß der nicht an Kohlensäure gebundenen Kalkerde Schwefelsäure zugetheilt ist, weil sie sich immer zunächst als schwefelsaure Kalkerde ausscheidet.

Bei I. und II. sind Säuren und Basen so gruppirt, daß sie zunächst immer die am wenigsten löslichen Salze bilden, und der Unterschied, der sich dabei ergiebt, beruht darauf, daß die verschiedenen Salze ihre Löslichkeit bei Temperaturveränderungen modificiren.

Hiernach enthält die Soole von Schönebeck

	unter der Voraussetzung		
	I.	II.	III.
Organische Substanz	0,001	0,001	0,001
Kieselerde	0,002	0,002	0,002
Kohlensaures Eisenoxydul	0,003	0,003	0,003
Doppelt kohlensaure Kalkerde	0,049	0,049	0,049
Doppelt kohlensaure Talkerde	0,006	0,006	0,006
Schwefelsaure Kalkerde	0,284	0,284	0,284
Schwefelsaure Thonerde	Spur	Spur	Spur
Schwefelsaures Kali	—	0,148	0,148
Schwefelsaure Talkerde	—	0,130	—
Schwefelsaures Natron	0,274	—	0,153
Chlorkalium	0,125	—	—
Chlornatrium	10,186	10,404	10,284
Chlormagnesium	0,170	0,073	0,170
Feste Bestandtheile	11,100	11,100	11,100
Wasser	88,900	88,900	88,900
Summa	100,000	100,000	100,000

Die Soole von Dürrenberg enthält

	unter der Voraussetzung		
	I.	II.	III.
Kieselerde	0,002	0,002	0,002
Eisenoxyd	0,001	0,001	0,001
Kohlensaure Kalkerde	0,013	0,013	0,013
Kohlensaure Talkerde	0,002	0,002	0,002
Schwefelsaure Kalkerde	0,568	0,568	0,568
Schwefelsaure Thonerde	0,003	0,003	0,003
Schwefelsaures Kali	—	0,083	0,083
Schwefelsaure Talkerde	—	0,054	—
Schwefelsaures Natron	0,131	—	0,064
Chlorkalium	0,070	—	—
Chlornatrium	7,433	7,539	7,487
Chlormagnesium	0,167	0,125	0,167
Feste Bestandtheile	8,390	8,390	8,390
Wasser	91,610	91,610	91,610
Summa	100,000	100,000	100,000

Die Soole von Teuditz enthält

	unter der Voraussetzung		
	I.	II.	III.
Kieselerde	0,004	0,004	0,004
Kohlensaure Kalkerde	0,023	0,023	0,023
Kohlensaure Talkerde	0,001	0,001	0,001
Schwefelsaure Kalkerde	0,200	0,200	0,200
Schwefelsaures Kali	—	0,018	0,018
Schwefelsaure Talkerde	—	0,0865	—
Schwefelsaures Natron	0,242	0,126	0,228
Chlorkalium	0,016	—	—
Chlornatrium	1,265	1,3605	1,277
Chlormagnesium	0,068	—	0,068
Feste Bestandtheile	1,819	1,819	1,819
Wasser	98,181	98,181	98,181
Summa	100,000	100,000	100,000

Die Soole von Halle enthält für alle drei Fälle:

Schwefelsaure Kalkerde	0,466
Chlorkalium	0,166
Chlornatrium	17,718
Chlormagnesium	0,406
Chlorcalcium	0,134
Feste Bestandtheile	18,890
Wasser	81,110
Summa	100,000

H. v. Fehling hat die Soolen der Salinen Würtembergs untersucht, welche aus Bohrlöchern im Steinsalz gewonnen werden mit Ausnahme derjenigen von Hall, die aus gefördertem Steinsalz dargestellt wird.

Wir entnehmen der betreffenden Abhandlung die folgenden Analysen.

	In 100 Theilen enthält die Soole von					
	Friedrichs-hall.	Clemens-hall.	Sulz.	Rotten-münster.	Schwen-ningen.	Schwäbisch Hall.
Kohlensauren Kalk	0,0100	0,0195	0,0162	0,0297	0,0290	0,0037
Schwefelsauren Kalk . . .	0,4374	0,4445	0,5080	0,4613	0,4652	0,1705
Chlornatrium	25,5625	25,9021	23,4733	25,6251	25,1570	25,7180
Chlormagnesium	0,0059	Spur	—	Spur	—	—
Chlorcalcium	—	—	—	—	0,0134	—
Schwefelsaure Talkerde . .	0,0221	—	—	—	—	—
Schwefelsaures Natron . .	—	0,0197	—	0,0051	—	0,0289
Feste Bestandtheile	26,0379	26,3858	23,9975	26,1212	25,6646	25,9211
Wasser	73,9621	73,6142	76,0025	73,8788	74,3354	74,0789
Summa . .	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

Außerdem wurde Kupfer in diesen Soolen aufgefunden, aber in so geringer Menge, daß es nicht bestimmt werden konnte.

Ausnahmsweise rein sind die Soolen, welche bei Chester in England aus mächtigen Steinsalzlagern gewonnen werden. Dieselben enthalten nur Spuren von Gyps, und sind frei von organischer Materie, von kohlensauren Salzen und von den leichtlöslichen fremden Salzen, welche die Mutterlauge bilden. Dadurch wird der dortige Salinenbetrieb sehr einfach.

Das Wasser der Salzbäche Charysacha und Gorkoi Jerik, welche in den Eltonsee fließen, und des Salzbachs, welcher den Inderskischen See speist, ist von Göbel untersucht worden.

Nach ihm enthält das Wasser des

	Charysacha.	Gorkoi-Jerik.	Inderskischen Salzbachs.
Chlornatrium	4,0650	1,6834	2,7595
Chlormagnesium	0,5200	0,1646	0,0671
Chlorcalcium	—	0,2068	0,0559
Schwefelsaure Talkerde	0,2827	—	—
Schwefelsaure Kalkerde	0,1238	—	0,2694
Feste Bestandtheile	4,9915	2,0548	3,1519
Wasser	95,0085	97,9452	96,8481
Summa . . .	100,0000	100,0000	100,0000

Folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung des Wassers einiger der merkwürdigsten Salzseen.

	Eltonsee nach Erdmann.	Eltonsee nach H. Rose.	Eltonsee nach Göbel.	Inderskischer See nach Göbel.	Bogdosee nach Göbel.	Todtes Meer nach G. Gmelin.
Chlornatrium	7,135	3,83	13,124	23,9275	18,9997	7,0777
Chlorcalcium	—	0,23	0,222	0,1014	0,9889	3,2141
Chlormagnesium	16,539	19,75	10,542	1,7355	5,4349	11,7734
Brommagnesium	—	—	0,007	0,0045	0,0065	0,4393
Schwefelsaure Magnesia	1,858	5,32	1,665	0,3464	—	—
Schwefelsaures Natron	0,384	—	—	—	—	—
Schwefelsaure Kalkerde	0,036	—	—	0,0421	0,0280	0,0527
Kohlensaure Kalkerde	0,038	—	—	—	—	—
Extractivstoff	0,505	—	—	—	—	—
Chlorkalium	—	—	—	—	0,1992	1,6738
Chloraluminium	—	—	—	—	—	0,0896
Chlormangan	—	—	—	—	—	0,2117
Chlorammonium	—	—	—	—	—	0,0075
Feste Bestandtheile	26,495	29,13	25,560	26,1574	25,6572	24,5398
Wasser	73,505	70,87	74,440	73,8426	74,3428	75,4602
Summa	100,000	100,00	100,000	100,0000	100,0000	100,0000

Im Wasser des Eltonsees fand Göbel eine weit größere Menge von Kochsalz als Erdmann und Rose, weil er es zu einer Zeit schöpfte, in welcher die durch Verdunstung alljährlich verursachte Ausscheidung von Kochsalz erst anfing, während sie bei der Anwesenheit der beiden anderen Beobachter schon viel weiter vorgeschritten war. Indem sich der Kochsalzgehalt des Wassers vermindert, vermehrt sich gleichzeitig der relative Gehalt desselben an fremden Salzen und namentlich an leichtlöslichem Chlormagnesium.

In Folge dieser Kochsalzausscheidung ist auch die Menge des Chlormagnesiums im Verhältniß zum Kochsalz in den Salzseen weit größer als in deren Zuflüssen.

Beim Inderskischen See findet aber dieß Verhältniß nicht Statt, was Göbel daraus erklärt, daß sein Niveau an der Südseite gleich hoch mit der Steppe liegt. In Folge davon tritt der See im Winter bei verstärkten Zuflüssen aus, wobei ein großer Theil der nach Abscheidung des Kochsalzes durch die Sommerhitze im See zurückgebliebenen Mutterlauge in die Steppe geführt wird.

Eine aufmerksame Betrachtung der vorstehenden Analysen von Salzsoolen zeigt, daß dieselben, mit Ausnahme des Wassers der Salzseen, welches als eine Mutterlauge zu betrachten ist, um so mehr fremde Salze enthalten je schwächer sie sind.

Die concentrirten Soolen mit mehr als 20% Salzgehalt enthalten auf 100 Theile Kochsalz 2 bis 3 Theile fremde Salze, während wir unter den schwachen Soolen von 2 bis 3% Salzgehalt solche finden, die auf 100 Theile Kochsalz fast 30 Theile fremde Salze enthalten. Die Erklärung dieses Verhältnisses ergiebt sich aus der Entstehungsweise der Salzsoolen von selbst.

Wir haben schon oben gesehen, daß man sich dieselbe Soole in verschiedener Weise zusammengesetzt vorstellen kann, indem man Säuren und Basen in anderer Weise gruppirt denkt. Es läßt sich bis jetzt nicht entscheiden, welche der möglichen Vorstellungsarten die richtige ist. Nur das steht fest, daß die nicht in freiem Zustande vorhandene Kohlensäure immer mit den Erden und Metalloxyden verbunden ist, welche als doppelt kohlensaure Salze gelöst sind, und daß die nicht an Kohlensäure gebundene Kalkerde bei Gegenwart von Schwefelsäure immer mit dieser vereinigt ist. Es existirt nämlich keine Soole, welche — abgesehen von der kohlensauren Kalkerde — zu gleicher Zeit mehr Schwefelsäure und auch mehr Kalkerde enthält als der Gypsmenge entspricht, die sie in Lösung zu erhalten vermag. Abgesehen vom Gehalt der Soolen an Gyps und kohlensaurer Kalkerde schließen also Schwefelsäure und Kalkerde einander gegenseitig aus. In einer Soole, die neben Gyps andere schwefelsaure Salze enthält, kann sich außer kohlensaurer Kalkerde kein anderes Kalksalz mehr finden, und eine Soole, welche neben Gyps und kohlensaurer Kalkerde andere Kalksalze enthält, muß frei sein von anderen schwefelsauren Salzen.

In Beziehung auf die übrigen Bestandtheile der Soolen muß der Streit über die Gruppirung der Säuren und Basen vorerst noch als ein müßiger betrachtet werden, weil die bekannten Thatsachen nicht hinreichen, um ihn aus dem Feld der Hypothesen in dasjenige der Naturgesetze herüberzuführen. Für die Praxis ist dies auch ohne Bedeutung. Dagegen ist es von Wichtigkeit zu wissen, welche Salze sich bei der Verdampfung der Soolen ausscheiden und welche Reihenfolge dabei stattfindet.

Man sieht leicht ein, daß hierdurch das ganze Betriebsverfahren bestimmt wird. Indessen ist auch dieses Verhalten noch nicht in erschöpfender Weise untersucht worden und über verschiedene Punkte sind sogar Angaben vorhanden, welche einander widersprechen. Bis jetzt ist Folgendes darüber festgestellt.

Die kohlensauren Erden und Metalloxyde scheiden sich unter allen Umständen beim Verdampfen der Soolen zunächst aus, indem die überschüssige Kohlensäure, durch welche sie in Lösung erhalten wurden, entweicht. Dann scheidet sich diejenige Menge von schwefelsaurer Kalkerde aus, welche der Menge des verdampfenden Wassers und den Veränderungen ihrer Löslichkeit in Folge wechselnder Umstände entspricht. Bei der Verdampfung in niedrigen Temperaturen setzt sich dieselbe als Gyps, bei der Verdampfung in Siedhitze als Anhydrit ab.

In Beziehung auf die übrigen Bestandtheile verhalten sich die Soolen, welche außer Gyps noch andere schwefelsaure Salze enthalten, bei verschiedenen Wärmegraden sehr verschieden. In Temperaturen unter 0 Grad scheidet sich ein großer Theil der Schwefelsäure in Verbindung mit Natron als Glaubersalz aus, während bei der Verdampfung in starker, dem Siedpunkt nahe liegender Hitze Kochsalz abgesondert wird und die Schwefelsäure in Lösung bleibt. Im ersten Fall vermehrt sich also in der Lösung die Menge der fremden Chlorverbindungen und im zweiten Fall die Menge der schwefelsauren Salze im Verhältniß zum Kochsalz. Es ist nicht mit Bestimmtheit festgestellt, ob dies Verhalten nur von der großen Verschiedenheit der Löslichkeit des schwefelsauren Natrons in verschiedenen Temperaturen abhängt oder ob auch andere Ursachen dabei mitwirken. Ein geringer Theil der Schwefelsäure scheidet sich übrigens auch bei der Verdampfung in höheren Temperaturen mit Natron verbunden als wasserfreies schwefelsaures Natron aus. Dies beruht wahrscheinlich auf der Bildung eines schwerlöslichen Doppelsalzes von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Kalkerde, dessen Anwesenheit in den Absonderungen vieler siedender Salzsoolen nachgewiesen ist.

Die Soolen, welche außer Gyps keine anderen schwefelsauren Salze enthalten, zeigen bei der Verdampfung in verschiedenen Temperaturen keinen wesentlichen Unterschied in ihrem Verhalten. Es scheidet sich so lange nur Kochsalz aus bis die Mutterlauge außerdem mit einem oder mehreren der vorhandenen fremden Salze gesättigt ist, wonach dann auch die Absonderung dieser beginnt.

Man scheint zu der Vermuthung berechtigt, daß sich bei der Verdampfung von Lösungen gemengter Salze die Säuren und Basen so gruppiren und bei Veränderung der Umstände in der Weise von Neuem gruppiren, daß sich von allen möglichen Combinationen immer zunächst diejenige ausscheidet, für welche die Lösung zuerst gesättigt sein würde.

Sollte dies durch weitere Untersuchungen bestätigt werden, so würde man, wenn die Bestandtheile der Lösung bekannt sind, aus den Löslichkeitsverhältnissen der verschiedenen Salze auf die bei der Ausscheidung stattfindende Reihenfolge schließen können, wenn nicht die Löslichkeit der einzelnen Salze selbst durch die Gegenwart anderer Salze wiederum modificirt würde. Hierüber ist aber noch wenig bekannt und man weiß nur, daß Salze mit verschiedenen Basen und verschiedenen Säuren, bei deren Vermengung eine doppelte Zersetzung stattfinden kann, in vielen Fällen ihre

Löslichkeit gegenseitig erhöhen, daß aber Salze, welche entweder die Base oder die Säure gemeinschaftlich haben und sich also bei ihrer Vermengung nicht zersetzen können, immer ihre Löslichkeit gegenseitig vermindern, wenn sie keine Doppelsalze bilden, denen eine eigenthümliche Löslichkeit zukommt.

Diese Verhältnisse erfordern weitere Untersuchungen, deren Resultate für die Technik gewiß von Nutzen sein werden.

Da die physikalischen Eigenschaften der Kochsalzlösungen von denen der Lösungen anderer Salze abweichen, so können die Soolen in ihrem Verhalten nicht vollständig mit reinen Kochsalzlösungen übereinstimmen.

Ueber die Modificationen, welche der Gefrierpunkt, die Verdampfungsfähigkeit, die Wärmecapacität und die Wärmeleitungsfähigkeit der Kochsalzlösungen durch die Gegenwart fremder Salze erleiden, sind bis jetzt keine Untersuchungen angestellt worden. Auch sind dieselben für die Technik ohne Bedeutung. Dagegen liegt über die Modificationen des specifischen Gewichts, aus welchem beim Salinenbetrieb der Gehalt der Soolen an Rohsalz ermittelt wird, eine Untersuchung vom jüngeren Bischof vor, die sich im Archiv für Mineralogie u. s. w. von Karsten, Band 23, Jahrgang 1850, findet.

Nach den Beobachtungen von Bischof hat reine Kochsalzlösung mit 3 % Salzgehalt 1,0215 spec. Gew. und Soole von der Saline Kösen mit 3 % Rohsalzgehalt 1,0227 spec. Gew. Das Rohsalz dieser Soole enthält nur 81,97 % reines Kochsalz also ungefähr 18 % fremde Bestandtheile. Für stärkere Soolen werden die Differenzen größer. So hat

reine Kochsalzlösung	mit 25 %	Salzgehalt . .	1,1913 spec. Gew.
Soole von Schönebeck	„ 25 %	Rohsalzgehalt .	1,1943 „ „
„ „ Kösen	„ 25 %	„ . .	1,1951 „ „

während das Rohsalz der Soole von Schönebeck . . 95,27 % und
„ „ „ „ „ Kösen . . . . 95,49 %
reines Kochsalz, also nur ungefähr 5 % fremde Salze enthält.

Die Salinisten nehmen an, daß bei Soolen, deren Rohsalz mindestens 90 % reines Kochsalz hat, die Differenzen so unbedeutend sind, daß sie in der Praxis unberücksichtigt bleiben dürfen, und daß also bei solchen Soolen die für reine Kochsalzlösungen berechneten Tabellen benutzt werden können. Um den Gebrauch dieser Tabellen auch bei weniger reinen Soolen möglich zu machen, hat man vorgeschlagen, die Ermittelung des specifischen Gewichts mit Hülfe von Areometern vorzunehmen, welche mit unrichtigen Scalen in der Weise versehen sind, daß dadurch die vom Gehalt an fremden Salzen verursachten Modificationen des specifischen Gewichts ausgeglichen werden. Da sich aber im Laufe der Concentrationsprocesse die Zusammensetzung des Rohsalzes einer und derselben Soole durch Ausscheidung von schwerlöslichen Salzen ändert, so würde es nothwendig sein, für verschiedene Stufen der Concentration auch verschiedene, der veränderten Zusammensetzung entsprechende Areometer zu gebrauchen. Dadurch wird die Anwendung des vorgeschlagenen Hülfsmittels sehr erschwert. Um die aus dem Gehalt der Soolen an Wasser und Rohsalz resultirenden Verhältnisse, welche häufig in der Praxis zu betrachten sind, auf kurze Weise zu bezeichnen, hat man auf den deutschen Sa-

linen gewisse Ausdrucksweisen eingeführt, die allgemein gebraucht werden und welche wir daher erwähnen müssen.

Der Ausdruck Procentigkeit oder Löthigkeit bezieht sich auf die Gewichtstheile Rohsalz, welche in 100 Gewichtstheilen Soole enthalten sind, — der Ausdruck Grädigkeit auf die Gewichtstheile Wasser, in welchen je ein Gewichtstheil Rohsalz gelöst ist, — der Ausdruck Pfündigkeit auf die Pfunde Rohsalz und der Ausdruck Wasserpfündigkeit auf die Pfunde Wasser, welche in einem Kubikfuß Soole enthalten sind.

Wir gehen nun zur Betrachtung der Processe über, durch welche das Kochsalz aus den Soolen dargestellt wird.

δ. Ausscheidung des Kochsalzes aus den Salzsoolen.

Im Großen läßt sich das Kochsalz aus den Soolen nur durch Wasserentziehung gewinnen. Dies kann bei schwachen Soolen auf zwei verschiedenen Wegen, nämlich durch Eisbildung und durch Verdampfung, — bei concentrirten Soolen aber nur durch Verdampfung geschehen.

δ. 1. Behandlung der Salzsoolen durch Frost.

Da eine bedeutende Kälte erforderlich ist, um Eisbildung in Lösungen von erheblichem Salzgehalt zu bewirken, so kann der Frost nur in sehr kalten Climaten regelmäßig dazu benutzt werden. Es geschieht auch wirklich nur auf einigen Salinen in Rußland nämlich zu Irkutzk, wo Quellsoole, und zu Ochotzk, wo Meerwasser durch Frost concentrirt wird. Das dabei in Anwendung kommende Verfahren, welches man die Eisgradirung nennt, ist sehr einfach. Die Lösung wird in großen Bassins der Einwirkung der Kälte ausgesetzt und die dadurch gebildeten Eismassen heraus genommen. Diese enthalten, wie wir oben gesehen haben, immer eine gewisse Menge Salz, welche sich mit zunehmender Concentration so sehr vermehrt, daß dadurch der Operation eine Gränze gesteckt wird.

Aus der auf solche Weise gradirten Soole wird dann das Kochsalz durch Verdampfung gewonnen.

Für Soolen, die außer Gyps noch andere schwefelsaure Salze enthalten, hat die Eisgradirung den großen Nachtheil, daß sich mit dem Eis Glaubersalz ausscheidet, welches verloren geht.

δ. 2. Verdampfung der Salzsoolen.

Den größten Theil des Kochsalzes, welches überhaupt verbraucht wird, gewinnt man durch Verdampfung von Salzsoolen, die entweder durch Luft und Sonne, oder durch Feuer bewirkt wird.

Wir werden jetzt beide Wege näher betrachten.

δ. 2. a. Verdampfung der Salzsoolen durch Luft und Sonne.

Die Wasserdämpfe, welche sich ohne Anwendung von Feuer unter den atmosphärischen Einflüssen bilden, entstehen immer durch Verdunstung, das heißt sie haben eine geringere Spannkraft, als die Atmosphäre selbst.

Sie können sich also nicht — wie die Dämpfe siedender Flüssigkeiten —

durch Verdrängung der umgebenden Luft einen Weg bahnen, sondern sie vertheilen sich in derselben nach den Gesetzen der Diffusion.

Sobald die der Flüssigkeit zunächst befindliche Luftschicht mit Wasserdampf gesättigt ist, findet bei gleichbleibender Temperatur weitere Dampfbildung nur noch in dem Maße Statt, als die äußeren Luftschichten aus den der Flüssigkeit näher liegenden durch Diffusion Wasserdampf aufnehmen, der dann diesen inneren Schichten durch neue Dampfbildung aus der Flüssigkeit ersetzt wird. Auf diese Weise geht aber die Verdunstung sehr langsam von Statten, und um sie zu beschleunigen, muß die mit Wasserdampf gesättigte Luft alsbald von der verdampfenden Flüssigkeit entfernt und durch neue ersetzt werden. Je trockener diese neue Luft ist, um so rascher geht die Verdunstung vor sich. Die Dampfbildung wird durch Wärme sehr begünstigt, und je höher die Temperatur der Luft ist, um so mehr Wasserdampf vermag dieselbe aufzunehmen. Da nun bei der Verdampfung eine große Menge von Wärme gebunden wird, so findet eine Abkühlung der umgebenden Luft Statt, und ein rascher Luftwechsel wirkt also auch dadurch günstig, daß durch ihn die Temperatur höher erhalten wird.

Die Verdunstung geht nur an der Oberfläche vor sich und wird also durch die Größe dieser, nicht aber durch die Menge der verdunstenden Flüssigkeit bedingt.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Verdampfung der Salzsoolen durch Luft und Sonne von den klimatischen Verhältnissen abhängig ist. Durch diese Verhältnisse werden verschiedene Verfahrungsweisen gefordert, die wir jetzt beschreiben wollen.

§. 2. a. 1. Verdampfung der Salzsoolen durch Luft und Sonne bis zur Ausscheidung des Kochsalzes.

In warmen Gegenden mit trockenem Sommer kann man selbst sehr schwache Soolen durch Einwirkung von Luft und Sonne mit Vortheil bis zur Ausscheidung des Kochsalzes verdampfen lassen, indem man dieselben über eine große Bodenfläche ausbreitet.

Für Quellsoolen ist dies Verfahren bis jetzt nur auf den Onondaga-Salzwerken im nordamerikanischen Staate New-York eingeführt, obgleich die klimatischen Verhältnisse mancher anderen Orte, an denen sich Salzquellen finden, dessen Anwendung ebenfalls gestatten würden. Dagegen werden durch dasselbe aus Meerwasser sehr große Mengen von Kochsalz in südlichen Küstenländern gewonnen.

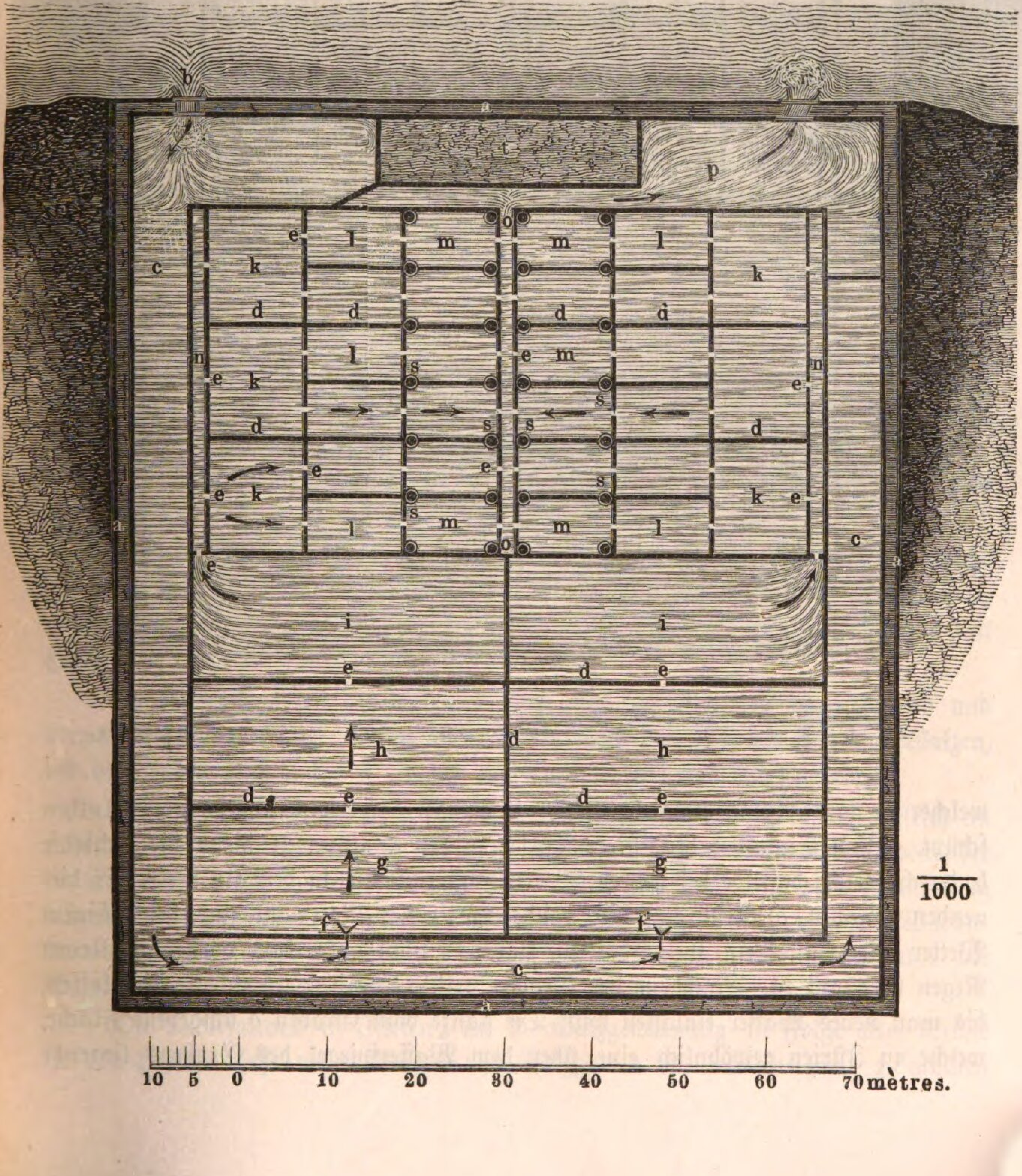
An manchen Orten bildet sich Meersalz ohne alle menschliche Arbeit. Es finden sich nämlich an flachen Küsten häufig vertiefte Stellen, die sich zur Zeit der hohen Fluthen mit Meerwasser anfüllen, welches dann in der warmen Jahreszeit verdampft und Salz zurückläßt, das man nur aufzusammeln braucht. Die Bewohner der Insel Sardinien verschaffen sich auf diese Weise ihren Salzbedarf. An den bessarabischen Küsten findet eine solche Salzausscheidung in den sogenannten Limans Statt. Diese Limans sind erweiterte Flußmündungen, die durch einen angeschwemmten Damm, den sogenannten Peressip, vom Meere getrennt sind. Der Damm hat eine schmale Oeffnung, durch welche das Flußwasser ab-

fließt und bei hohen Fluthen Meerwasser eindringt. Die Limans enthalten daher Salzwasser, und wenn dieselben im hohen Sommer theilweise austrocknen, so bleibt auf ihrem Boden eine Salzkruste zurück, die oft mehrere Zoll Dicke erreicht. Man gewinnt daselbst bedeutende Mengen von Salz, mit denen ein Theil des südlichen Rußlands versorgt wird.

Wahrscheinlich ist es die Beobachtung solcher Salzbildungen, welche zur Anlage der ersten Meersalinen oder der sogenannten Salzgärten Veranlassung gegeben hat. Dieselben bestehen aus einem System flacher Teiche, in denen das Meerwasser, über eine große Fläche ausgebreitet, der Luft und den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird. Gewöhnlich liegen sie tief genug, um das Meerwasser zur Zeit hoher Fluth hineinfließen zu lassen. Wo die Terrainverhältnisse dies nicht gestatten, da muß es durch Pumpen oder durch Schöpfwerke hineingefördert werden.

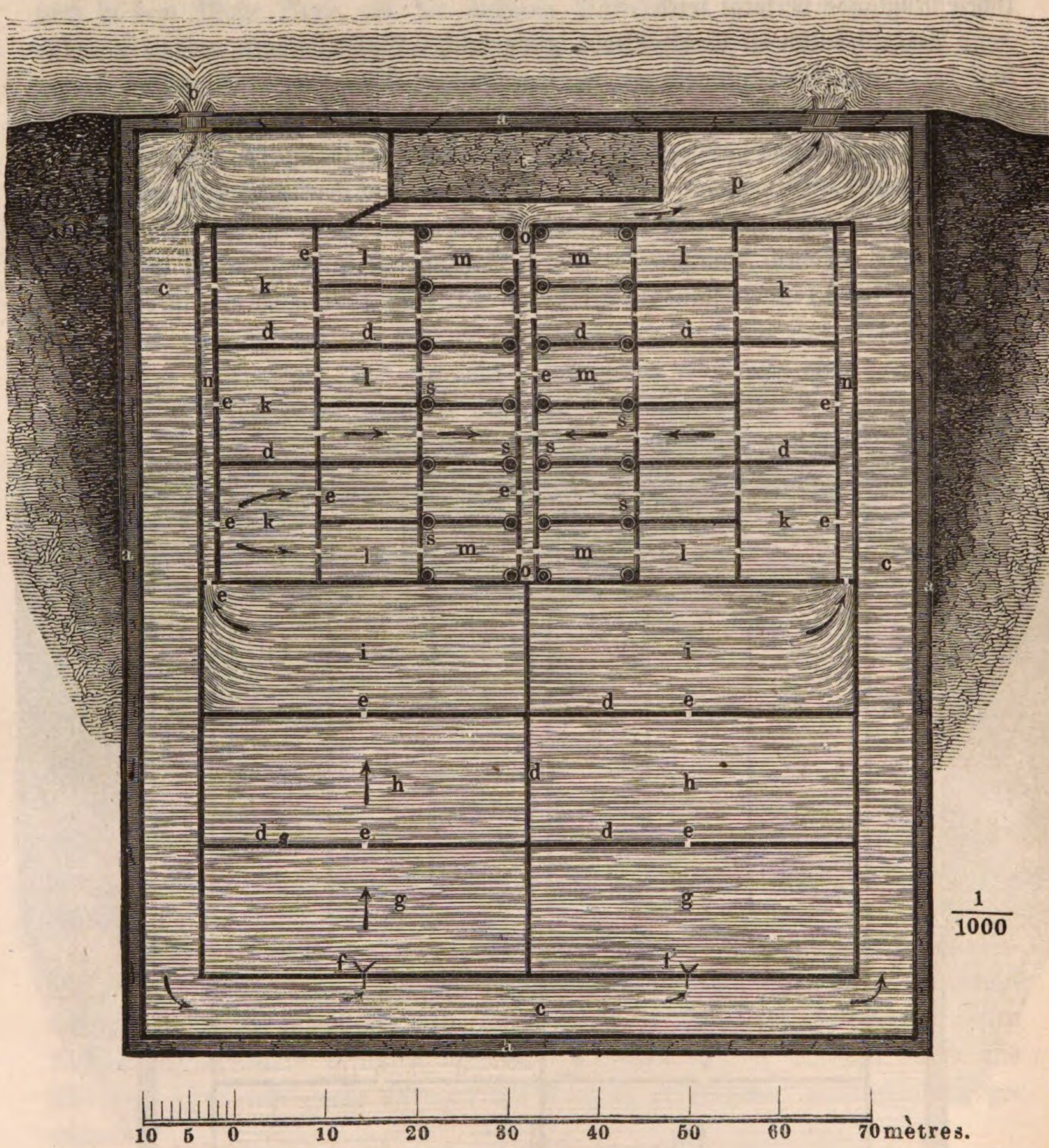
Zum leichteren Verständniß geben wir in Fig. 31 den Grundriß eines klei-

Fig. 31.



nen Salzgartens von 106 Meter Länge und 90 Meter Breite, nach neuerer jetzt in Istrien üblicher Einrichtung im Maßstab von $^1/_{1000}$. *a* ist ein solider Damm,

Fig. 32.



welcher die ganze Anlage umgiebt, und der so hoch ist, daß er gegen die höchsten Fluthen schützt. Zum Einlassen des Meerwassers in den Salzgarten dient die Schleuse *b*, durch welche dasselbe bei hohem Wasserstand zunächst in den als Reservoir dienenden Graben *c* fließt, der die Teiche umgiebt. Man läßt nur bei ruhigem Wetter Meerwasser ein, wenn dasselbe klar und nicht durch kurz vorher gefallenen Regen verdünnt ist. Nachdem der Graben gefüllt, wird die Schleuse geschlossen, bis man neues Wasser einlassen will. Die ganze vom Graben *c* umgebene Fläche, welche in Istrien gewöhnlich eine über dem Wasserspiegel des Grabens liegende

Plateform bildet, ist durch die Dämme *d* in zwei symmetrische Systeme von je 18 Teichen verschiedener Größe, welche man Beete nennt, eingetheilt. Wenn dieselben über dem Wasserspiegel des Grabens *c* liegen, so wird das Meerwasser bei *f* durch Arbeiter mit Wasserschaufeln, die an einem einfachen Gestell von Stangen aufgehängt sind, nach Bedürfniß in die beiden ersten Beete *g* eingeschöpft. Diese Einrichtung ist aber wegen des dadurch verursachten Arbeitsaufwandes nicht zu empfehlen; es ist vielmehr vortheilhafter, die Beete so tief zu legen, daß das Wasser durch Oeffnungen, welche man bei *f* im Damm anbringt und die beliebig verstopft werden können, frei einfließt. Durch eben solche Oeffnungen *e* läßt man das Wasser nach Bedürfniß aus den Beeten *g* nach *h*, aus *h* nach *i*, aus *i* durch die Gräben *n* nach *k*, aus *k* nach *l* und endlich aus *l* nach den letzten Beeten *m* abfließen, in welchen die Krystallisation des Salzes stattfindet. Die Mutterlaugen werden in den Graben *o* abgelassen, aus welchem sie in das Reservoir *p* gelangen, um bei niedrigem Wasserstand durch die Schleuse *r* ins Meer zu fließen.

Da in Istrien auch zur Sommerszeit, während des Betriebs der Salinen, zuweilen starke Regen fallen, so sorgt man dafür, daß die concentrirten Salzlösungen gegen Verdünnung durch Regenwasser geschützt werden. Zu diesem Zwecke sind bei den Krystallisationsbeeten *m* und den zunächst daran liegenden Beeten *l* die bedeckten Gruben *s* angebracht, in welche man die Salzlösungen bei Regenwetter abfließen läßt. Man füllt sie später wieder in die Beete ein, nachdem das Regenwasser in das für die Mutterlaugen bestimmte Reservoir abgelassen wurde. Auf der über dem Wasserspiegel liegenden Terrasse *t* befinden sich die Wohnungen für Arbeiter und das Salzmagazin.

Die Salzbeete haben eine Tiefe von 20 bis 30 Centimeter. Ihr Flächeninhalt ist sehr verschieden, jedoch giebt man den Krystallisationsbeeten in der Regel nicht mehr als etwa 10 Meter Länge auf 7 Meter Breite, um das Salz mit Bequemlichkeit herausnehmen zu können.

Die vorderen Beete, in denen keine Salzausscheidung stattfindet, macht man bedeutend größer.

Die Construction der Salzgärten ist sehr einfach. Die Dämme *d*, welche die Seitenwände der Beete bilden, haben eine schützende Bekleidung von Bohlen, während der Boden nur mit einer fetten thonigen Erde gut ausgestampft und mit Hülfe von schweren Walzen völlig geebnet ist.

In der ersten Zeit des Betriebs lösen sich Theilchen von demselben ab und verunreinigen das Salz. Man wiederholt deshalb von Zeit zu Zeit das Walzen, bis der Boden nach 2 bis 3 Jahren vollkommen hart und fest geworden.

Man hat auch versucht, denselben mit Steinen zu pflastern, um sogleich im ersten Betriebsjahr ein reineres Salz zu erzielen. Die Steine widerstanden aber der Salzlauge nicht, sondern zerbröckelten sich alsbald. Auch ging die Verdampfung bedeutend langsamer von Statten, wahrscheinlich wegen der größeren Wärmeleitungsfähigkeit dieses Materials, die zur Folge hat, daß die Temperatur der Salzlösung sich weniger erhöht.

Die Meersalinen in Istrien, wo die Salzgewinnung in Folge alter Rechte in den Händen sehr vieler Besitzer von Salzgärten ist, nehmen zwar zusammen

einen sehr bedeutenden Flächeninhalt ein, aber die einzelnen Salinen sind im Verhältniß zu denen anderer Länder sehr klein.

Während die Saline, welche wir oben beschrieben haben, eine Fläche von nur 9540 Quadratmeter oder nicht völlig 1 Hectare einnimmt, finden wir im südlichen Frankreich an der Küste des Mittelmeeres einzelne Salinen von 200 Hectaren oder fast 800 preußischen Morgen Flächenraum.

Bei den großen Salinen legt man immer einen oder besser zwei Sammelteiche an, die eine bedeutende Menge Meerwasser fassen, welches man in denselben längere Zeit abklären läßt bevor es in die Salzbeete gelangt. Bei dieser Einrichtung kann man auch trübes Wasser bei aufgeregtem Meer zur Verarbeitung einlassen ohne dadurch die Salzbeete zu verschlämmen. Uebrigens ist die Größe der Anlage, der man jede beliebige Ausdehnung geben kann, welche die Terrainverhältnisse gestatten, ohne Einfluß auf das Wesentliche der Einrichtung und auf die Art des Betriebs. Die Gewinnungskosten des Salzes sind aber, wie wir später sehen werden, bei großen Anlagen weit geringer als bei kleinen.

Die Salzgewinnung in den Salzgärten kann nur in der trocknen Jahreszeit, vom März bis Ende September, mit Erfolg betrieben werden. Das Verfahren dabei ist sehr einfach. Durch die Eintheilung der Verdampfungsfläche in verschiedene Abtheilungen erzielt man ohne Weiteres die Trennung der schwerlöslichen Salze vom Kochsalz. In den ersten Beeten setzt sich nämlich der kohlensaure Kalk häufig durch Eisenoxyd, welches wahrscheinlich aus dem Boden herstammt, gelb gefärbt ab. Dann scheidet sich in den folgenden Beeten eine beträchtliche Menge von schwefelsaurer Kalkerde aus, welche vollständig aus der Lösung entfernt ist, sobald dieselbe eine Stärke von 25° Bé. erlangt hat. So kommt die Salzlösung erst, nachdem sie sich gereinigt hat, in diejenigen Beete, in welchen die Krystallisation vor sich geht. Wenn sich in denselben so viel Kochsalz ausgeschieden hat als man der Lösung entziehen kann, ohne daß die fremden Salze, welche in der Mutterlauge zurück bleiben sollen, mit heraus krystallisiren, so zieht man dasselbe mit Hülfe von leichten hölzernen Krücken vorsichtig, so daß die Thonbekleidung der Sohle nicht verletzt wird, an die Seiten der Salzbeete in Haufen zusammen und läßt die Mutterlauge abfließen. Das Salz bleibt einige Zeit liegen, bis es einen hinreichenden Grad von Trockenheit erlangt hat. Dann wird es zur Aufbewahrung bis zur Versendung entweder in Magazine eingebracht, oder auf besonders dazu bestimmten Plätzen in sehr großen Haufen aufgeschüttet und durch eine Strohdecke gegen Regen geschützt.

Auf den meisten großen Salinen zieht man die letztere Art der Aufspeicherung vor, um die bedeutenden Baukosten der Magazine zu ersparen.

Nachdem Mutterlaugen und Salz aus den Beeten entfernt sind, werden dieselben von Neuem gefüllt und die ganze oben beschriebene Manipulation wird wiederholt.

Auf mehreren Salinen bleibt das herauskrystallisirte Salz bis zum Ende der Campagne in den Beeten und es wird dann die gesammte Jahresproduction auf einmal heraus genommen. Bei diesem Betriebsverfahren läßt man die Flüssigkeit nur bis auf ungefähr 0,06 Meter Höhe in die Krystallisationsbeete einfließen, zieht die Mutterlauge nach einigen Tagen ab und läßt neue Salzlösung ein.

Das herauskrystallisirte Salz bildet eine feste Schicht, deren Dicke mehr und mehr wächst und die am Ende des Betriebs mit Schaufeln herausgenommen wird. Durch dies Verfahren wird an Arbeit erspart und die Sohle der Salzbeete wird geschont.

Auf den meisten Salinen zieht man zwar jede einzelne Salzkrystallisation für sich allein aus den Beeten, aber man läßt die Mutterlauge nicht jedes Mal abfließen. Man häuft bei diesem Verfahren das zusammen gekrückte Salz nicht in den Beeten, sondern auf den dazwischen liegenden Dämmen auf. Die zurückbleibenden Mutterlaugen werden mit der neu zugeführten Salzlösung vermengt, und erst im Herbst nach Beendigung der Salzgewinnung fortgeschafft. Da sich bei diesem Verfahren die Menge der fremden Salze im Verhältniß zum Kochsalz in der Lösung fortwährend vermehrt, so muß nothwendig das Salz der späteren Ernten immer weniger rein ausfallen.

Auf anderen Salinen läßt man sogar die Lösung vollständig verdampfen, so daß alle fremden Salze mit in das Kochsalz übergehen.

Man macht dann aber zwei Sorten von Salz, nämlich eine reinere weiße, die aus dem zuerst krystallisirten Kochsalz besteht und ausgezogen wird während noch eine bedeutende Menge von Lauge vorhanden ist, — und eine unreinere, die man durch vollständige Verdampfung dieser Lauge erhält.

Ein solcher Betrieb hat indessen nur auf wenigen Salinen Eingang gefunden, und man zieht es fast überall vor, durch unvollständige Verdampfung ein reineres Salz zu gewinnen. Die Mutterlaugen giebt man dabei in der Regel verloren, indem man sie ins Meer abfließen läßt. Auf verschiedenen Salinen werden aber werthvolle Producte daraus gewonnen, wovon wir weiter unten ausführlich sprechen wollen.

Die Salzmenge, welche aus dem Meerwasser auf einer gewissen Verdampfungsfläche gewonnen werden kann, hängt vom Klima ab. Im südlichen Frankreich am Mittelmeer producirt eine der großen Salinen von 200 Hectaren Verdampfungsfläche jährlich 20 Millionen Kilogramm Kochsalz, oder 10 Kilogramm für jeden Quadratmeter.

Die Wassermenge, welche auf diesen Salinen verdampft wird, ist außerordentlich groß. Da 1 Kubikmeter Meerwasser ungefähr 25 Kilogramm Kochsalz liefert, so müssen zur Gewinnung von 20 Millionen Kilogramm Salz 800,000 Kubikmeter oder 800 Millionen Kilogramm Wasser verdampft werden.

In Istrien ist die Production der Salinen vom Staate limitirt, und es dürfen daselbst jährlich nur 20⅓ Wiener Pfund Salz für je eine Quadratklafter oder 3126 Gramm für je ein Quadratmeter Verdampfungsfläche dargestellt werden. Gleich große Flächen liefern also daselbst nur ungefähr ein Drittheil des Products, welches man in Süd-Frankreich erhält. Man arbeitet in Istrien vom 1. Mai bis zum 15. Juli also nur 75 Tage, und es kommt folglich auf je 1 Quadratmeter Verdampfungsfläche durchschnittlich eine tägliche Production von 41,68 Gramm Salz. Da man daselbst beobachtet hat, daß bei günstigem Wetter auf je einen Quadratmeter 110 Gramm Salz gewonnen werden können, so ist es wahrscheinlich, daß die Salinen Istriens, bei Freigebung der Production, durch Betriebsverbesserungen und durch Verlängerung der Arbeitszeit bis gegen Ende

September, ihre Salzgewinnung auf gleich großen Flächen derjenigen der französischen Mittelmeersalinen gleich stellen könnten.

Für eine kleine Saline von 106 Meter Länge und 90 Meter Breite ergiebt sich nach Abzug des Umfassungsdammes, der Terrasse und des Reservoirs für die Mutterlaugen eine Verdampfungsfläche von ungefähr 8000 Quadratmeter, und die jährliche Production einer solchen Saline beträgt nur 25000 Kilogramm Kochsalz.

Die Verdampfungsfläche sämmtlicher Salinen bei Pirano und Capo d'Istria nimmt zusammen etwa 8,880,000 Quadratmeter ein, auf welchen jährlich ungefähr 28 Millionen Kilogramm Kochsalz gewonnen werden.

Wir müssen nun noch ein anderes Verfahren erwähnen, durch welches man bei weniger günstigem Klima an einigen Orten am Atlantischen Meer aus dessen Wasser Kochsalz gewinnt. Man bildet aus dem Sand der Dünen einen langen Wall, der bei hohen Fluthen durch das Meerwasser bespült wird.

Bei trocknem Wetter häuft sich dann in den oberen Sandschichten Salz an, indem das Wasser abdunstet. Man sammelt den salzhaltigen Sand und bildet durch Auslaugen desselben mit Meerwasser eine ziemlich concentrirte Soole, die man vermittelst Feuer verdampft.

Die Salzbereitung auf den Onondaga-Salzwerken, welche eine Soole mit ungefähr 13 Proc. Kochsalz verarbeiten, wird in anderer Weise, als die Meersalzbereitung, nämlich in hölzernen Bassins von etwa 0,3 Meter Tiefe und einem je nach den Umständen veränderlichen Flächeninhalt vorgenommen. Diese Bassins, welche bei Regenwetter bedeckt werden, sind in zwei Reihen in verschiedener Höhe so aufgestellt, daß die Soole aus den oberen Behältern in die unteren abfließen kann. Sie wird vermittelst hölzerner Röhren in die Behälter der oberen Reihe geleitet und bleibt in denselben so lange zur Verdunstung stehen, bis die Bildung von Salzkrystallen beginnt. Die schwerlöslichen fremden Salze haben sich dann vollständig ausgeschieden und zu Boden gesetzt, und die reine gesättigte Soole wird in die unteren Behälter abgelassen, wo die Krystallisation des Salzes vor sich geht. Das Salz bildet große harte Krystalle und hat, nachdem es an der Sonne getrocknet ist, eine schöne weiße Farbe. Es wird Sonnensalz genannt.

Bei feuchter Luft geht die Verdampfung sehr langsam vor sich. Die Production von Sonnensalz ist nicht bedeutend und die bei Weitem größte Menge von Soole wird auf den Onondaga-Salzwerken durch Versiedung verarbeitet.

§. 2. a. 2. Verdampfung der Salzsoolen durch Luft und Sonne bis zu einem gewissen Concentrationsgrade, oder Gradirung.

Da die Verdampfungsfähigkeit der Salzsoolen sich bedeutend vermindert, wenn der Salzgehalt wächst, so kann in Klimaten, deren Witterungsverhältnisse der Verdampfung ungünstig sind, eine großartige Salzgewinnung nicht auf die vollständige Verdampfung der Soolen durch Luft und Sonne gegründet werden; man muß sich vielmehr darauf beschränken, schwache Soolen durch die atmosphärischen Einflüsse bis auf einen gewissen Grad zu concentriren, um bei der späteren Verdampfung durch Feuer Brennmaterial zu ersparen. Man nennt diese Ope-

ration die Gradirung. Dieselbe bildete früher, als die meisten Salinen auf die Benutzung sehr schwacher Soolquellen angewiesen waren, einen sehr wichtigen Zweig des Salinenwesens. Seitdem es aber gelungen ist, an vielen Orten Steinsalzablagerungen oder starke Soolquellen zu erbohren, hat sich dieses Verhältniß sehr geändert. Viele Gradiranstalten sind bereits außer Betrieb, und da es ohne Zweifel gelingen wird, fast überall wo Salzquellen vorhanden sind, auch das Steinsalz oder doch starke Soolen zu erbohren, so steht wahrscheinlich in kurzer Zeit das Eingehen aller Gradiranstalten bevor.

Dessen ungeachtet muß uns das große technische Interesse, welches der auf eine hohe Stufe der Vollkommenheit gebrachte Gradirproceß darbietet, veranlassen, denselben zu beschreiben.

Es sind dabei wesentlich von einander verschiedene Verfahrungsarten in Anwendung gekommen, die man durch die Namen Sonnengradirung, Tafelgradirung und Tröpfelgradirung bezeichnet.

Die Sonnengradirung unterscheidet sich nur dadurch wesentlich von dem oben beschriebenen bei der Meersalzgewinnung üblichen Verfahren, daß die Verdampfung nicht bis zur Ausscheidung des Kochsalzes fortgesetzt wird.

Man hat die Sonnengradirung in England eingeführt, um Meerwasser zu concentriren und es dann weiter zu versieden. Jetzt soll aber dies Verfahren wieder aufgegeben worden sein. Außerdem hat es nur eine sehr beschränkte Anwendung gefunden, was in der Natur der Sache begründet ist. Denn in südlichen Gegenden, wo die klimatischen Verhältnisse der Verdampfung sehr günstig sind, wird man dieselbe immer mit Vortheil bis zur völligen Ausscheidung des Kochsalzes fortsetzen. In den nördlicheren Gegenden aber, wo dies durch die klimatischen Verhältnisse unmöglich gemacht wird, da geht auch in Folge derselben die Gradirung so langsam von Statten, daß die Verdampfungsfläche außerordentlich vergrößert werden muß, was weit vortheilhafter durch die Tröpfelgradirung geschehen kann. Dazu kommt, daß die in diesen Gegenden häufig fallenden Regen entweder die Soole wiederholt verdünnen, oder aber, wenn man dies vermeiden will, die Anschaffung von kostspieligen, beweglichen Vorrichtungen zur Bedeckung der Soolenbehälter bei Regenwetter erforderlich machen. Durch diese Umstände würden sich die Kosten solcher Gradirungsanlagen im Verhältniß zum Effect derselben so sehr steigern, daß es weit vortheilhafter erscheint, die vollkommneren Verfahrungsarten, welche wir jetzt betrachten wollen, anzuwenden.

Die Tafelgradirung wurde auf Baader's Vorschlag in Reichenhall in Anwendung gebracht. Man läßt bei derselben die Soole, welche gradirt werden soll, langsam durch staffelförmig über einander gestellte Reihen von Kasten herabfließen. Ueber den Kasten befindet sich ein Reservoir, in welches die Soole durch Pumpwerke gehoben wird. Aus demselben fließt sie in die Kasten der obersten Reihe und läuft nach deren Anfüllung in die der zweiten Reihe über, von wo sie in die Kasten der dritten Reihe gelangt und so fort, bis sie sich, nachdem sie alle Reihen der Kasten durchlaufen, in einem darunter befindlichen Reservoir ansammelt. Von da wird die Soole in die Siedeanstalten abgegeben, wenn sie eine genügende Concentration erlangt hat. Anderenfalls läßt man sie ein zweites Mal durch die Kasten laufen.

Zu Reichenhall wurden flache Kasten aus Holz von 6 Meter Länge, 2 Meter Breite und 0,1 Meter Höhe, welche sich in einem Abstand von je 0,5 Metern über einander befanden, angewendet.

Das Verfahren unterscheidet sich nur dadurch wesentlich von der Sonnengradirung, daß die horizontale Fläche, welche die ganze Anlage einnimmt, durch Vertheilung der Verdampfungsfläche auf mehrere Etagen verkleinert ist. Dadurch wird die Menge von Regen, welche in die Soole gelangen kann, entsprechend vermindert und es wird auch leichter gemacht, das Regenwasser durch Bedachung gänzlich abzuhalten. Dagegen wird aber die Soole zum Theil beschattet, was die Verdunstung beeinträchtigt.

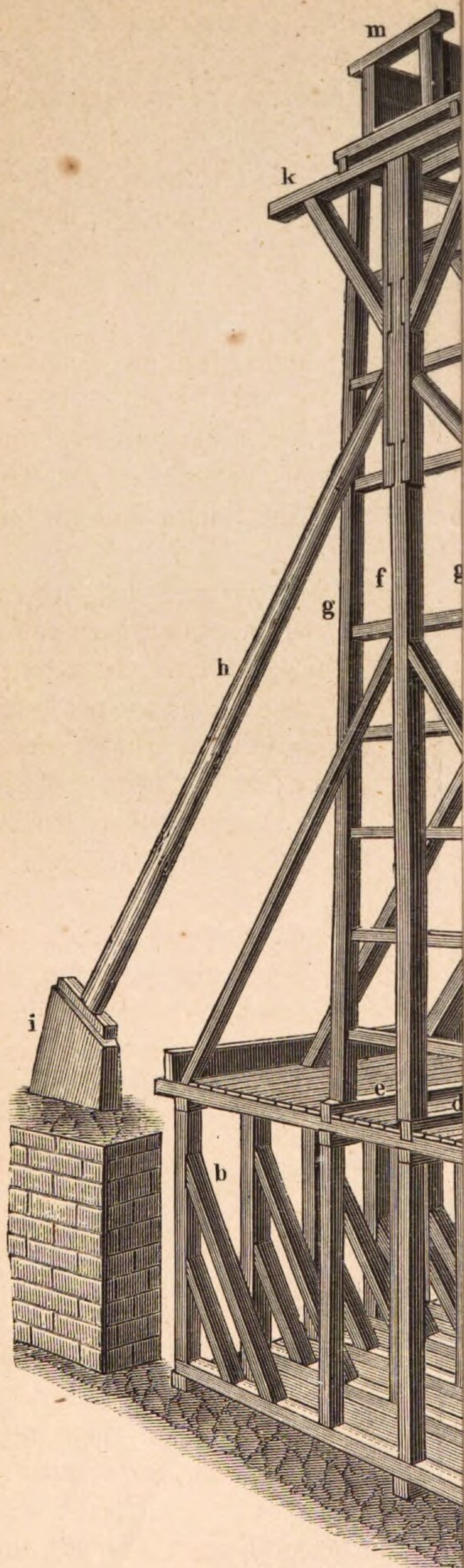
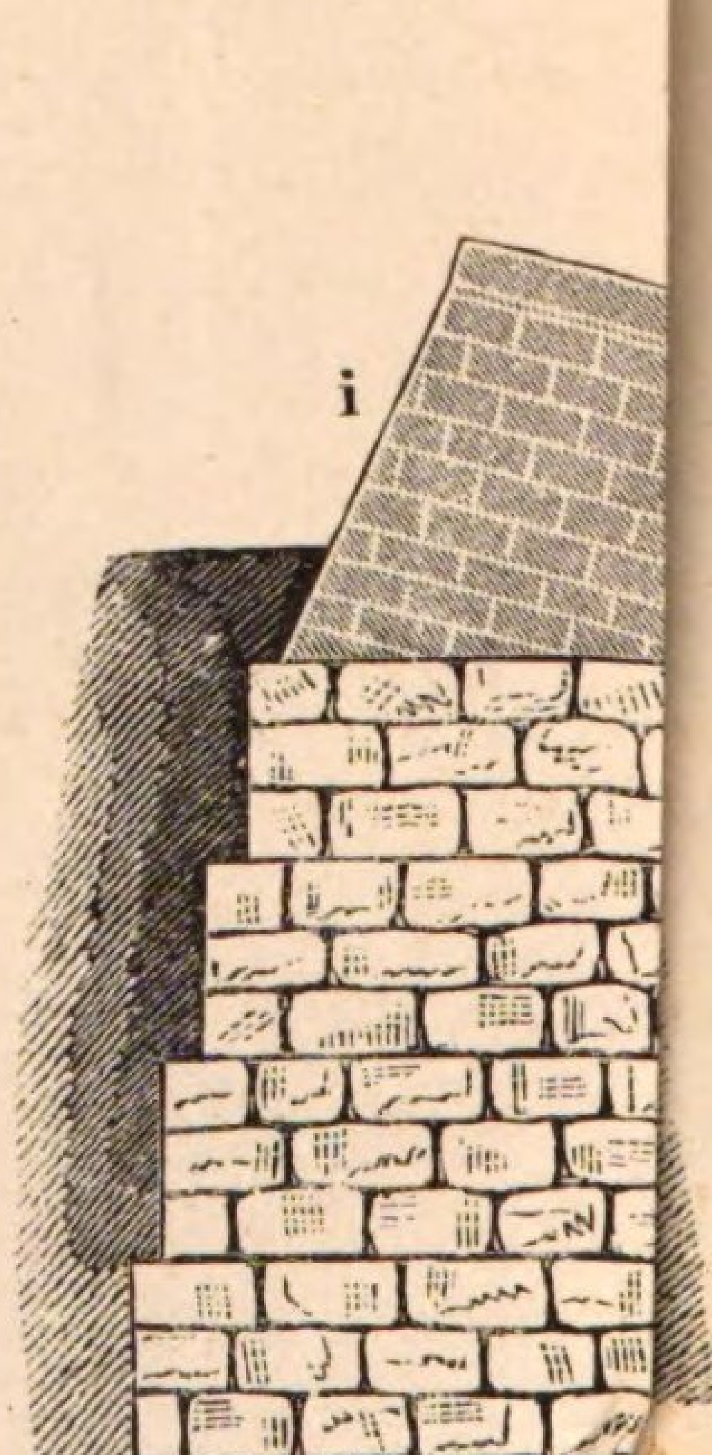
Da die Kosten der Anlage im Verhältniß zu deren Effect sehr bedeutend sind, so hat das Verfahren keine allgemeine Anwendung finden können.

Man macht dagegen auf vielen Salinen einen gelegentlichen Gebrauch von demselben, indem man die Bretterbedachung der Soolenreservoirs so einrichtet, daß die Soole langsam darüber hinweg in die Reservoirs abfließt. Bei heiteren sonnigen Tagen wird dadurch ein erheblicher Effect erzielt, für welchen gar kein besonderer Kostenaufwand erforderlich ist. Man nennt dies Verfahren Pritschengradirung oder Dachgradirung.

Die Tröpfelgradirung übertrifft die bis jetzt betrachteten Verfahren bedeutend an Effect, und nur durch Einführung derselben wurde es an vielen Orten möglich, einen großartigen Salinenbetrieb auf die Benutzung schwacher Soolquellen zu gründen.

Bei den bis jetzt geschilderten Gradirungsverfahren wird die wirksame Verdunstungsfläche der Soole im Verhältniß zu deren Menge durch horizontale Ausbreitung möglichst vergrößert, während man bei der Tröpfelgradirung diesen Zweck viel vollkommener durch Vertheilung der Soole in einzelne Tropfen erreicht.

Schon vor sehr langer Zeit versuchte man dies durch Anwendung von Tropfrädern, Staubrädern und verschiedenen spritzenartigen Vorrichtungen zu bewirken, mittelst deren die Soole in Strahlen in die Luft geworfen wurde und dann staubartig vertheilt als Regen niederfiel. Darauf wurde im sechszehnten Jahrhundert ein besseres Verfahren eingeführt, bei welchem die Soole mit Schaufeln (Leckschaufeln) auf Strohbündel gespritzt wurde, von denen sie in ein darunter befindliches Bassin herabtröpfelte. Die Vervollkommnung dieses Verfahrens führte nach und nach zu der noch jetzt gebräuchlichen Art der Tröpfelgradirung, bei welcher die Soole auf eine regelmäßig geordnete, in einem besonders dazu construirten Gebäude befindliche hohe Anhäufung von Strauchwerk geleitet wird und durch dieselbe herabfällt. Eine solche Einrichtung heißt Gradirhaus oder Gradirgebäude, und die Anhäufung von Strauchwerk nennt man Gradirwand oder Dornenwand. Die Gradiranstalten werden in der Weise eingerichtet, daß die Menge der in einer gewissen Zeit niederfallenden Soole der jedesmaligen Windrichtung, Windstärke und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft angemessen geregelt werden kann, wodurch man stets einen ziemlich gleichbleibenden Grad der Concentration erzielt, während sich die Menge der concentrirten Soole den Witterungseinflüssen gemäß verändert.


m
k
f
g
g
h
i
e
b

i

Die wesentlichsten Theile, aus denen die Tröpfelgradiranstalten bestehen, sind folgende:

1. Röhrenleitungen, durch welche die Soole nach den Gradirgebäuden geführt, in denselben vertheilt und nach vollendeter Gradirung in die zu ihrer Aufbewahrung bestimmten Reservoirs geleitet wird;

2. Maschinen, vermittelst deren die Soole auf die Gradirgebäude gehoben wird, und endlich

3. Gradirgebäude.

Außerdem muß die Anlage mit zweckmäßigen Vorrichtungen zur Vertheilung der Soole über das Strauchwerk, mit Cubicirmaschinen zum Messen der aufgegebenen und zurückerhaltenen Soole und mit allen zur Beobachtung der atmosphärischen Einflüsse nöthigen Instrumente versehen sein.

Die Soolenleitungen fertigt man aus Baumstämmen an, welche ausgebohrt werden.

Die Pumpwerke sind gewöhnlich ebenfalls von Holz angefertigt, und als bewegende Kraft für dieselben dienen in der Regel Pferde oder auch Windkünste, wenn keine Wasserkraft zur Verfügung steht. Auf einigen Salinen benutzt man auch Dampfmaschinen.

Die Gradirgebäude werden der Größe des Betriebs und anderen localen Verhältnissen angemessen von sehr verschiedenen Dimensionen ganz aus Holz aufgebaut. Ihre Lage muß so gewählt werden, daß die Gradirwände den herrschenden Winden so viel als möglich ausgesetzt sind, und sie müssen mit großer Sorgfalt in solcher Weise construirt werden, daß sie heftigen Winden und Stürmen widerstehen können. Dabei ist das Hervortreten des Holzwerks vor die Gradirwände so viel als möglich zu vermeiden, damit die unmittelbare Einwirkung der Sonnenstrahlen auf die Wandfläche und der rasche Luftwechsel nicht verhindert wird.

Zur Aufnahme des Strauchwerks dient ein besonderes Gerüst, welches mit der Hauptzimmerung verbunden ist. Dasselbe besteht aus senkrechten oder wenig geneigten Säulenpaaren, zwischen welche das Strauchwerk eingeschoben wird und die man Dornensäulen nennt. Früher wurden die Gradirgebäude mit Dächern versehen, um den Regen abzuhalten. Nachdem man aber die Erfahrung gemacht hat, daß der dadurch erzielte Vortheil durch Hemmung der Verdunstung in Folge verhinderter Luftcirculation wieder aufgewogen wird, so hat man diese schwerfällige und kostspielige Bauart verlassen.

Zur Erklärung der Einrichtung geben wir in Fig. 33 und 34 Zeichnungen von zwei verschiedenen Gradirhäusern.

Fig. 33 ist die perspectivische Ansicht der Holzconstruction eines Gradirgebäudes von mittlerer Größe. Die Zeichnung stellt nur ein kurzes Stück des Gebäudes dar, welches man sich nach beiden Seiten hin fortgesetzt denken muß. Dasselbe ist, wie es in der Regel geschieht, über einem in die Erde eingegrabenen Soolenreservoir errichtet, dessen Bedachung es bildet, wodurch die bedeutenden Kosten einer besonderen Bedachung erspart werden.

a ist der mit fettem plastischen Thon ausgeschlagene Grund, auf welchem der aus Bohlen zusammengefügte wasserdichte Boden des Reservoirs fest aufliegt.

b stellt die im Reservoir errichtete Zimmerung dar, welche das eigentliche Gradirgebäude trägt.

c sind die Schwellen dieser Zimmerung. Auf derselben ruht zunächst ein wasserdichter aus Bohlen zusammengefügter Boden. Er ist ringsum mit einem Bord umgeben, und dient zur Ansammlung der herabtröpfelnden Soole. Auf diesem Boden liegt in dessen Mittellinie die Schwelle *d*, welche die Hauptsäulen *f* des Gradirgebäudes trägt. Ferner ruhen auf demselben die beiden Schwellen *e*, welche die Dornensäulen *g* aufnehmen.

h sind die Hauptsturmstreben, welche die Hauptsäulen stützen und auf dem gemauerten Strebebock *i* ruhen. Auf den Balken *k* ruhen die Träger *l* für den Gerinnekasten, dessen Verzimmerung mit *m* bezeichnet ist. Der Gerinnekasten ist, ebenso wie die Reservoirs, aus Bohlen wasserdicht zusammengefügt.

Fig. 34 stellt den Querdurchschnitt eines höheren Gradirgebäudes in $^1/_{100}$ der wirklichen Größe dar. Bei demselben ist die Hauptsäule *f* durch zwei Säulen, welche gegen einander geneigt sind, ersetzt, um eine der größeren Höhe angemessene Stabilität zu erzielen. Diese beiden Säulen sind zur Sicherheit gegen jede Verschiebung oben durch eingefügtes Holzwerk, wie man es bei *o* sieht, mit einander verbunden und überdies noch durch eine dritte Säule *n* gestützt. Außerdem unterscheidet sich die Construction nicht wesentlich von der zuerst betrachteten.

Aus Fig. 33 ersieht man, daß das ganze Gradirgebäude, nach der Richtung seiner Länge, durch die Dornensäule in einzelne Abtheilungen getheilt ist, so daß der Seitendruck, welchen das in diese Abtheilungen eingeschobene Strauchwerk ausübt, durch den Widerstand der Säulen aufgehoben wird.

Die Dornen müssen nun so eingelegt werden, daß die beiden langen Seiten der Wand ganz glatte Flächen, ohne einspringende Vertiefungen und ohne hervorspringendes Reisig bilden, weil erstere den Effect der Gradirung vermindern, und letzteres das freie Herabfallen von Soole und in Folge davon Verluste durch Verwehen veranlassen würde. Wie man aus Fig. 34 sieht, erhalten die langen Seitenflächen der Dornenwand, deren Durchschnitte durch die Linie *ps* und *uv* dargestellt sind, eine Böschung, so daß die Wand unten breiter ist als oben. Dadurch wird die Verwehung der Soole vermindert, indem die herabfallenden Tropfen von den unten weiter hervorstehenden Dornen aufgefangen werden, während sie bei senkrechten Wänden zum Theil frei herabfallen und dann leichter durch den Wind fortgeführt werden würden.

Diese Dossirung beträgt $^1/_{18}$ bis $^1/_{12}$ der Höhe der Dornenwand. Da aber in Folge dieser Einrichtung die Benetzung der äußeren Wandflächen verhindert werden könnte, so legt man die Dornen nicht horizontal, sondern etwas nach außen fallend ein. Dadurch zieht sich die Soole immer nach den Außenflächen hin, und es wird also durch diese Combination die fortwährende Benetzung dieser Flächen erzielt und zugleich das freie Herabfallen der Tropfen verhindert. Um diese Einrichtung mit der nöthigen Regelmäßigkeit auszuführen, muß man jede Dornenwand aus zwei symmetrischen Hälften bilden, die in der Mitte der Wand zusammenstoßen, so daß also die Dornen rückenförmig, wie es die punktirten Linien in Fig. 34 andeuten, eingelegt werden.

Die Neigung, welche man den Dornen giebt, beträgt $1/7$ bis $1/5$ von der Breite der Dornenwandhälften.

Um diese Neigung in der ganzen Höhe der Wand gleichmäßig zu erhalten, ist es erforderlich, den Dornen feste Unterstützungen zu geben, welche ein unregelmäßiges Zusammensinken derselben verhindern. Diese Unterstützungen dienen außerdem dazu, um den senkrechten Druck, den sonst die oberen Dornenlagen auf die unteren ausüben würden, aufzuheben und dadurch das Zusammenpressen der Dornen, durch welches der Luftdurchzug und folglich der Gradirungseffect vermindert werden würde, zu verhindern.

Die Vorrichtung, welche zur Unterstützung der Dornen dient, besteht aus starken Latten, die in horizontalen, parallel mit den langen Außenflächen der Dornenwand laufenden Reihen an den Dornensäulen und an den Hauptsäulen befestigt sind. Jede Dornenwand ist mit zwei äußeren und mit zwei inneren, also mit vier Systemen solcher Lattenreihen versehen, welche zusammen die Verlattung genannt werden. Für jede Hälfte der Dornenwand dient ein äußeres und ein inneres Lattensystem als Unterstützung. Die Neigung der Dornen wird dadurch bestimmt, daß man die Latten der innern Systeme in etwas größerer Höhe als die entsprechenden Latten der äußeren Systeme anbringt.

Bei den Constructionen, welche durch unsere Zeichnungen dargestellt sind, werden die inneren Lattenreihen an beiden Seiten der Hauptsäulen befestigt. An vielen Orten zieht man es aber vor, die Hauptsäulen nicht zu diesem Zwecke zu benutzen, sondern noch eine besondere Reihe von Säulen anzubringen, um die inneren Lattenreihen zu tragen. Diese Säulen werden dann innere Dornensäulen genannt.

Die Befestigung der Latten an den Säulen kann auf verschiedene Weise stattfinden. Am einfachsten ist die Befestigung durch Nägel, welche aber den großen Nachtheil hat, daß die Latten beim Auswechseln der Dornen, wobei sie herausgenommen werden müssen, unbrauchbar werden. Man zieht deshalb ein anderes Verfahren vor, bei welchem eine von den beiden einander zugekehrten Flächen je zweier Dornensäulen mit Zapfenlöchern und die andere mit Larven versehen wird, wie es in Fig. 34 bei den Säulen *g* dargestellt ist. Die Latten werden in die Zapfenlöcher eingesteckt und dann in die Larve eingeschoben. Bei diesem Verfahren ist die Herausnahme der Latten einfach, und sie werden dabei gut erhalten. Die Säulen werden aber durch dasselbe geschwächt, und es ist deshalb nur bei den Dornensäulen nicht aber zur Befestigung der Latten an den Hauptsäulen, von deren Stärke die Haltbarkeit des ganzen Gebäudes abhängt, anwendbar.

Die Hauptsäulen, welche Latten tragen sollen, versieht man besser mit hölzernen Klammern oder Haken, in welche man die Latten lose einlegt, wie es in der Zeichnung bei *f* ersichtlich ist. Die Entfernung der einzelnen Lattenreihen von einander hängt von der Beschaffenheit der Dornen, welche sich mehr oder minder leicht zusammensetzen, ab. Je geringer sie ist, um so leichter kann die Dornenwand gehörig locker hergestellt werden.

Die Dimensionen der Dornenwände richten sich nach der Größe des Betriebs, nach den Witterungsverhältnissen und nach anderen localen Umständen.

Um eine Idee von der Größe derselben zu geben, bemerken wir, daß die Gra-

diranstalt zu Salza bei Schönebeck 5817 preußische Fuß lang ist und eine wirksame Dornenfläche von 250,000 Quadratfuß hat. Hohe Gradirwände geben einen besseren Effect als niedrige, können aber den Stürmen weniger Widerstand leisten. Um ihnen dennoch die nöthige Stabilität zu geben, müssen kostspieligere Constructionen angewendet werden. Man wird deshalb eine Höhe der Wand von 16 Meter nicht leicht überschreiten. Die Breite der Gradirwände beträgt oben 3 bis 5 Meter, und wenn dieselbe festgesetzt ist, so ergiebt sich die Breite der Basis aus der Dossirung und der Höhe der Wand von selbst. Das beste Material für die Gradirwände ist der Schwarzdorn, mit welchem sich dieselben am leichtesten locker und doch hinreichend dicht aufbauen lassen. Wenn man Schwarzdorn nicht haben kann, so bedient man sich des Wachholders oder auch des Birkenreisigs.

Auf manchen Salinen hat man Gradirhäuser mit zwei parallelen Dornenwänden construirt, bei welchen der Soolenverlust durch Verstäubung geringer ist als bei den Häusern mit einer Wand, weil die von der ersten Wand verwehte Soole durch die zweite aufgefangen wird. Dagegen ist bei den zweiwändigen Gebäuden der Gradirungseffect im Verhältniß zur Wandfläche geringer, und es ist folglich bei Anwendung dieser Construction für dieselbe Leistung eine größere und also kostspieligere Anlage erforderlich. Bei den zweiwandigen Gradiranstalten macht man die Dornenwände weniger breit, als bei den einwandigen. Durch die localen Verhältnisse wird bestimmt, welche von beiden Einrichtungen man zu wählen hat.

Die Bespeisung oder Belegung der Gradirwände mit Soole, welche man Betröpfelung nennt, findet aus dem Gerinnekasten (Soolkasten) *w* statt, der über der Gradirwand in ihrer ganzen Länge fortläuft, und während des Betriebs der Gradirung beständig voll erhalten wird. Aus demselben gelangt die Soole zunächst in die sogenannten Tröpfeltröge *z*, aus denen sie in einzelne Tropfen vertheilt auf die Gradirwand herabfällt. Je nachdem man die eine oder die andere Seite der Gradirwand mit Soole belegen will, läßt man dieselbe nur in die über der zu belegenden Seite befindlichen Tröpfeltröge einfließen, was man durch Oeffnung und Schließung der im Boden des Gerinnekastens angebrachten Ventile in seiner Gewalt hat.

Die Tröpfeltröge sind kleine Rinnen von etwa 1 Meter Länge, 0,1 Meter Weite und 0,05 Meter Tiefe im Lichten. Sie sind auf jeder Seite mit etwa 6 Einschnitten versehen, durch welche die Soole ausfließt. Die äußeren Flächen dieser Rinnen sind so bearbeitet, daß jedem Einschnitt eine scharfe Kante entspricht, an welcher die überfließende Soole herabläuft ohne sich an der Wand des Trogs zu vertheilen und von der sie regelmäßig abtropft. Diese Tröpfeltröge werden genau horizontal an einander in der Weise angebracht, daß sie in geradlinigen Reihen über die ganze Länge der Gradirwand hinweglaufen. Sie können nicht durch lange Rinnen ersetzt werden, weil es bei letzteren nicht möglich sein würde, die Einschnitte so genau in derselben Horizontalebene zu erhalten, als es zur Erzielung einer ganz gleichmäßigen Soolenvertheilung nöthig ist.

Jeder einzelne Trog empfängt die Soole aus der mit dem Gerinnekasten communicirenden Röhrenleitung durch einen kleinen Hahn, vermittelst dessen die Stärke des Soolenzuflusses von den Gradirarbeitern geregelt wird, wie es die Witterungsverhältnisse erfordern. Diese Hähne bleiben geöffnet, auch wenn man mit

der Belegung von einer Seite der Gradirwand auf die andere übergehen will, weil man die Communication mit dem Gerinnekasten durch Schließung des entsprechenden Ventils auf leichtere und schnellere Weise unterbrechen kann als durch Schließung aller einzelnen Hähne.

Um das Wechseln der Belegung und Veränderungen des Soolenzuflusses mit möglichst wenig Zeitverlust vornehmen zu können, hat man noch verschiedene andere Einrichtungen eingeführt, die sämmtlich mit dem Namen Geschwindstellungen bezeichnet werden. Deren Beschreibung würde uns zu weit führen und wir unterlassen dieselbe, weil das Vorstehende zum Verständniß des Betriebs vollständig genügt.

Die Belegung der Dornenwände mit Soole findet in verschiedener Weise statt und man unterscheidet danach drei Gradirungsarten, die man mit den Namen Flächengradirung, kubische Gradirung und combinirte kubische und Dreiflächengradirung bezeichnet.

Bei der Flächengradirung wird nur die dem Wind entgegenstehende äußere Fläche der Dornenwand belegt und man überläßt es dem Wind, die Soole nach dem Inneren derselben zu verbreiten.

Bei der kubischen Gradirung läßt man auch das Innere der Dornenwand betröpfeln. Wenn nur eine Dornenwand vorhanden ist, so wird dabei nur die dem Wind entgegenstehende Hälfte derselben benetzt, während in der anderen Hälfte die verspritzte und verwehte Soole aufgefangen wird. Sind dagegen zwei Dornenwände vorhanden, so wird die ganze dem Wind entgegenstehende Wand betröpfelt und die zweite Wand dient zum Auffangen der verwehten Soole.

Bei der combinirten kubischen und Dreiflächengradirung endlich, welche nur bei zweiwändigen Gradirhäusern möglich ist, wird die ganze dem Wind zugekehrte Wand und außerdem noch die dem Wind zugekehrte Hälfte der anderen Wand betröpfelt. Dies Verfahren giebt bei Gradiranstalten mit zwei Dornenwänden den größten Effect, und bei einwandigen Gebäuden leistet die kubische Gradirung mehr als die Flächengradirung.

Um den Effect der Gradirung auszudrücken, beziehen die deutschen Salinisten das Volum, um welches sich die Soole während der ganzen Gradirungsperiode eines Jahres vermindert, auf die Größe der äußeren Fläche der Dornenwand, indem sie das verdampfte Volum für je einen Quadratfuß Wandfläche berechnen.

Wenn nach beendigter Gradirung sich die Soole um a Kubikfuß vermindert hat und die eine Außenfläche der Gradirwand n Quadratfuß beträgt, so ist also für jeden Quadratfuß dieser Fläche $\frac{a}{n}$ Kubikfuß Flüssigkeit verdampft und verweht worden, oder ein Flüssigkeitsquantum, welches die Fläche der Gradirwand $\frac{a}{n}$ Fuß hoch bedecken würde.

Bei Gradirgebäuden mit zwei Wänden ist es üblich, für beide Wände zusammen ebenfalls nur eine der vier Flächen in Rechnung zu bringen. Durch diese Berechnungsart erscheint der Effect solcher Gradirgebäude größer als derjenige einwandiger Häuser. In Wirklichkeit geben aber zwei parallele, in einem Gebäude vereinigte Gradirwände einen ansehnlich geringeren Effect, als dieselben Wände von einander getrennt geben würden. Dies liegt in der Natur der Sache, da bei

zweiwandigen Anstalten die Luft durch die zweite Wand streicht, nachdem sie bereits beim Durchgang durch die erste ihren Feuchtigkeitsgehalt bedeutend vermehrt hat. Auch kann die Sonne nur auf eine der beiden Wände einwirken.

Der durch Kubicirung der Soole vor und nach der Gradirung gefundene Verlust besteht nicht allein aus verdampftem Wasser, sondern er begreift auch die gesammte Soolenmenge in sich, welche verstäubt und verweht wurde oder auf andere Weise verloren ging.

Eine nur auf den Verlust an Flüssigkeit gegründete Ermittelung des Effects führt folglich zu unrichtigen Schlüssen über die Resultate des Betriebs und man muß, um den wahren Nutzeffect zu finden, die schädlichen Soolenverluste in Rechnung ziehen. Dies kann nicht auf directe Weise geschehen, da man das verdampfte Wasser und die verlorene Soole nicht getrennt ermitteln kann.

Man berechnet deshalb den durch die Gradirung erlittenen Rohsalzverlust, indem man den Salzgehalt der gesammten Soole vor der Gradirung und nach derselben ermittelt.

Die Differenz giebt den Salzverlust, der in Procenten vom Rohsalzgehalt der Soole, welche gradirt worden ist, ausgedrückt wird. Wenn man dann auch den Flüssigkeitsverlust in Procenten vom Volum der Soole, welche gradirt wurde, ausdrückt, so geben diese beiden Zahlen ein Mittel an die Hand, um den Nutzeffect verschiedener Gradiranstalten auf bequeme und anschauliche Weise zu vergleichen.

Wenn man nämlich den Flüssigkeitsverlust durch den Rohsalzverlust dividirt, so erhält man einen Quotienten, der mit dem nützlichen Flüssigkeitsverlust verhältnißmäßig wächst und bei dem Wachsen des schädlichen Salzverlustes entsprechend abnimmt. Dieser Quotient ist folglich ein passender Ausdruck zur Vergleichung des Nutzeffectes der Gradirung, wogegen nur eingewendet werden kann, daß nicht der Verlust an reinem Kochsalz, sondern der Verlust an Rohsalz in demselben berücksichtigt ist.

Da bei vielen schwachen Soolen ein erheblicher Theil des Rohsalzes aus fremden schwerlöslichen Salzen besteht, welche sich größtentheils bei der Verdampfung als Dornenstein ausscheiden und nicht durch Soolenverlust verloren gehen, so wird obiger Quotient, bei dessen Ermittelung der Verlust an Dornenstein als Rohsalzverlust berechnet wurde, zu klein.

Um eine richtige Größe zu erhalten muß man durch chemische Analyse das Verhältniß der schwerlöslichen Salze, welche sich als Dornenstein ausscheiden, zum Rohsalzgehalt der Soole vor und nach der Gradirung ermitteln, aus demselben die Menge des Dornensteins, welche im gesammten Rohsalzverlust einbegriffen ist, berechnen und sie in Abzug bringen.

Für dieselbe Soolquelle giebt aber der obige Quotient auch ohne dieses ziemlich weitläufige Verfahren eine vollkommen brauchbare Größe zur Vergleichung des in verschiedenen Zeiten oder durch verschiedene Verfahrungsweisen erzielten Nutzeffects der Gradirung, weil sich die Zusammensetzung derselben Soolquelle gleich bleibt und folglich die relative Menge des Dornensteins eine constante Größe ist.

Die Wassermenge, welche bei der Gradirung verdampft werden kann, das heißt das mögliche Maximum der Verdampfung ist abhängig von der Menge der Luft, welche die Gradirwände durchstreicht, vom Feuchtigkeitsgehalt derselben und von der Temperatur. Wenn diese Verhältnisse gegeben sind, so hängt die Wasser-

menge, welche wirklich verdampft wird, von der Größe der Oberfläche der Soole, nicht aber von deren Menge ab. Diese Oberfläche läßt sich in der Praxis unter keinen Umständen so sehr vergrößern, daß das mögliche Maximum der Verdampfung wirklich erreicht wird.

Je mehr Feuchtigkeit die Luft schon enthält, um so langsamer und um so schwieriger nimmt sie neue Mengen von Wasser auf. Der Betrieb der Gradirung muß deshalb bei ungünstigen Witterungsverhältnissen oft eingestellt werden, selbst wenn die Atmosphäre nicht vollständig mit Feuchtigkeit gesättigt ist.

Die vorstehenden Verhältnisse sind so complicirt, daß sich bis jetzt die für verschiedene Umstände vortheilhafteste Menge von Soole, mit welcher die Gradirwände zu belegen sind, nicht bestimmt angeben läßt. Deren Regelung muß daher der Routine der Betriebsführer überlassen bleiben. Indessen kann man doch folgende allgemein gültige Grundsätze dafür aufstellen.

Da die Verdampfung nicht von der Menge der Soole, sondern nur von deren Oberfläche abhängt, so muß man unter allen Umständen dahin wirken, daß die letztere im Verhältniß zur ersteren möglichst groß ist, so daß möglichst wenig Soole zwecklos durch die Gradirwände fällt und also unnützer Kraftaufwand für Hebung von Soole vermieden wird.

Der Zufluß darf deshalb nicht so stark sein, daß die Soole in zusammenhängenden Strahlen herabfließt, sondern sie muß sich gehörig in Tropfen vertheilen. Hierdurch ist das Maximum des Soolenzuflusses gegeben, welches ein guter Gradirbetrieb überhaupt gestattet.

Wenn nun die Witterungsverhältnisse so ungünstig sind, daß durch Verminderung des Soolenzuflusses unter dieses Maximum keine wesentliche Beeinträchtigung der Verdampfung veranlaßt wird, so ist es vortheilhaft, eine diesen Verhältnissen entsprechende schwächere Belegung mit Soole eintreten zu lassen.

Die Verminderung des Soolenzuflusses darf aber nicht bedeutender sein als es zur Erreichung des beabsichtigten Zweckes nöthig ist. Sie darf nicht so groß sein, daß dadurch eine erhebliche Verminderung des Gradirungseffectes veranlaßt wird, weil die Anlage der Gradirgebäude so kostspielig ist, daß man dieselben für einen möglichst großen Betrieb benutzen muß.

Aus diesem Grunde ist es unvortheilhaft, schwache Soolen durch eine einzige Gradirung vollständig zu concentriren, indem dies nur durch eine bedeutende Verminderung des Soolenzuflusses, welche den Gradirungseffect beeinträchtigt, möglich ist. Man theilt deshalb die Gradirgebäude in verschiedene Abtheilungen ein, welche man Fälle nennt und die nach einander von der zu gradirenden Soole durchlaufen werden. Die Anzahl dieser Gradirfälle richtet sich nach der Stärke der Soole, welche gradirt werden soll, und nach den localen Witterungsverhältnissen. Gewöhnlich sind deren drei bis vier vorhanden.

Um allen Gradirfällen für gleich große Flächen gleich große Mengen von Soole zuführen zu können, muß der gesammte Flächeninhalt jedes nachfolgenden Falles in demselben Verhältniß abnehmen, in welchem das Volum der Soole sich beim vorhergehenden Fall vermindert hat. Da es zweckmäßig ist, eine gleiche Höhe für alle Gradirfälle beizubehalten, so vermindert man die Länge der nachfolgenden um so viel, als obiges Verhältniß fordert.

Die Soolen, welche von den vorbereitenden Gradirfällen, an die Gradirung zurückgegeben werden, nennt man Mittelsoolen, während die vom letzten Gradirfall gewonnene Soole, Gaarsoole, Gutsoole oder auch Siedesoole genannt wird.

Wir wollen nun die Resultate näher ins Auge fassen, welche bei guter Einrichtung durch die Gradirung erreicht werden. Auf manchen Salinen, die durch billiges Brennmaterial begünstigt sind, concentrirt man die Soole durch Gradirung nur bis zu einem Rohsalzgehalt von 15 Proc., auf den meisten Salinen bis zu 20 Proc. und auf einigen sogar bis zu 26 Proc. Salzgehalt, also fast bis zur Sättigung.

Da die Verdampfungsfähigkeit mit dem Salzgehalt der Soole abnimmt, während die Salzverluste durch Verstäubung reicherer Soole wachsen, so werden die Kosten und Verluste der Gradirung um so größer, je mehr sich die Soole concentrirt. Es hängt daher von den localen Verhältnissen und ganz besonders vom Preise des Brennmaterials ab, bis auf welchen Salzgehalt die Soole durch Gradiren gebracht werden muß.

Der Betrieb der Gradirung ist mit Vortheil nur in der wärmeren Jahreszeit möglich und muß selbst in dieser bei ungünstiger Witterung zuweilen eingestellt werden. Bei einer Temperatur von etwa 5° C. giebt die Gradirung keinen erheblichen Effect mehr, selbst wenn die Luft nicht viel Wasserdampf enthält. In Deutschland sind 200 bis 260 Tage jährlich für den Betrieb der Gradirung geeignet.

Man hat auf vielen Salinen eine lange Reihe von Jahren hindurch die Menge von Wasser, welche durch die Gradirung verdampft wird, ermittelt. Wir theilen darüber Folgendes mit.

Auf der Saline Schönebeck, wo im Durchschnitt eine 12 procentige Rohsoole zu 25 procentiger Siedesoole gradirt wird, betrug in einem Zeitraum von 20 Jahren die Verdampfung durchschnittlich 23,069 Kubikfuß Wasser auf je 1 Quadratfuß Gradirfläche für ein Gradirjahr. Auf der Saline zu Kösen, wo man 5procentige Rohsoole zu einer $25^4/_{10}$ procentigen Siedesoole gradirt, wurden in demselben Zeitraum durchschnittlich 36,34 Kubikfuß Wasser auf je 1 Quadratfuß Gradirfläche im Jahr verdampft. Auf der Saline zu Colberg, wo $5^1/_3$ procentige Rohsoole zu Siedesoole von nur $15^1/_2$ Procent Rohsalzgehalt gradirt wird, sind in demselben Zeitraum dennoch nur $18^7/_{10}$ Kubikfuß Wasser auf je 1 Quadratfuß Gradirfläche in einem Jahr durchschnittlich verdampft worden. Dieses schlechte Resultat ist dem ungünstigen Einfluß der feuchten Seewinde zuzuschreiben, während das außerordentlich gute Resultat der Saline Kösen den häufigen und starken trocknen Winden, die im Saalethal wehen, zu verdanken ist.

Alle obigen Salinen haben Gradiranstalten mit einfachen Dornenwänden.

Die Resultate der Gradirung, welche in verschiedenen Jahren auf derselben Saline erhalten werden, sind in Folge der veränderlichen Witterungsverhältnisse ebenfalls sehr von einander abweichend.

In der oben gegebenen Zeitperiode verhält sich die verdampfte Wassermenge des besten zu der des schlechtesten Gradirjahres

wie 1 zu 0,652 in Schönebeck
„ 1 „ 0,502 „ Kösen und
„ 1 „ 0,622 „ Colberg.

Die günstigen und ungünstigen Gradirjahre fallen für verschiedene Salinen nicht immer zusammen.

So verschieden, wie der Gradirungseffect, ist auch der Gradirungsverlust auf verschiedenen Salinen. In obiger Zeitperiode betrug derselbe durchschnittlich

in Schönebeck 16,5 Proc. vom Rohsalzgehalt der Rohsoole
" Kösen 22,5 Proc. " " " "
" Colberg 18,5 Proc. " " " "

Diese große Verschiedenheit des Gradirverlustes liegt in der Natur der Sache, da alle Umstände, durch welche derselbe veranlaßt wird, auf verschiedenen Salinen sehr bedeutend von einander abweichen. Die Menge des Dornensteins, welche in diesem Gradirverlust mit einbegriffen wird, ist sehr bedeutend. Auf einigen Salinen beträgt sie 50 Proc. vom gesammten Rohsalzverlust.

Um die Veränderungen zu zeigen, welche die Zusammensetzung der Soolen während der Gradirung erleidet, geben wir folgende Analysen von Heine, bei welchen, ebenso wie bei der früher mitgetheilten Zusammenstellung von Soolenanalysen desselben Beobachters

mit I. die wahrscheinliche Zusammensetzung in den Temperaturen unter 0°
" II. die wahrscheinliche Zusammensetzung in den Temperaturen zwischen 15 und 80° R. und
" III. die Zusammensetzung, bei welcher (mit Ausnahme des Gypses) die stärksten Basen den stärksten Säuren zugetheilt sind

bezeichnet wird.

Die rohe Soole von Schönebeck enthält

	unter der Voraussetzung		
	I.	II.	III.
Organische Substanz	0,001	0,001	0,001
Kieselerde	0,002	0,002	0,002
Kohlensaures Eisenoxydul	0,003	0,003	0,003
Doppeltkohlensauren Kalk	0,049	0,049	0,049
Doppeltkohlensaure Magnesia	0,006	0,006	0,006
Schwefelsauren Kalk	0,284	0,284	0,284
Schwefelsaure Thonerde	Spur	Spur	Spur
Schwefelsaures Kali	—	0,148	0,148
Schwefelsaure Magnesia	—	0,130	—
Schwefelsaures Natron	0,274	—	0,153
Chlorkalium	0,125	—	—
Chlornatrium	10,186	10,404	10,284
Chlormagnesium	0,170	0,073	0,170
Feste Bestandtheile	11,100	11,100	11,100
Wasser	88,900	88,900	88,900
Summa	100,000	100,000	100,000

Die einmal gefallene Soole enthält:

	unter der Voraussetzung		
	I.	II.	III.
Schwefelsauren Kalk	0,489	0,489	0,489
Schwefelsaures Kali	—	0,226	0,226
Schwefelsaure Magnesia	—	0,112	—
Schwefelsaures Natron	0,317	—	0,131
Chlorkalium	0,192	—	—
Chlornatrium	15,221	15,481	15,373
Chlormagnesium	0,231	0,142	0,231
Feste Bestandtheile	16,450	16,450	16,450
Wasser	83,550	83,550	83,550
Summa	100,000	100,000	100,000

Der Dornenstein vom ersten Gradirfall enthält:

	unter der Voraussetzung	
	I.	II. und III.
Organische Substanz	1,208	1,208
Kieselerde	2,285	2,285
Eisenoxyd	1,923	1,923
Thonerde	0,456	0,456
Kohlensauren Kalk	76,291	76,291
Kohlensaure Magnesia	1,591	1,591
Schwefelsauren Kalk	3,237	3,237
Schwefelsaures Kali	—	0,827
Schwefelsaures Natron	2,766	2,090
Chlorkalium	0,706	—
Chlornatrium	2,148	2,703
Wasser	7,389	7,389
Summa	100,000	100,000

Auf dem ersten Fall scheiden sich also die organische Substanz, die Kieselerde und die kohlensauren Salze aus. Da die Soole nicht mit Gyps gesättigt war, so vermehrt sich zunächst die relative Menge desselben bis zur Sättigung, wonach dann auch dessen Ausscheidung beginnt. Die Alkalisalze, welche der Dor=

nenstein enthält, rühren vermuthlich daher, daß bei seiner Ausscheidung eine geringe Menge Soole eingeschlossen wird.

Die zweimal gefallene Soole enthält:

	unter der Voraussetzung		
	I.	II.	III.
Schwefelsaure Kalkerde	0,462	0,462	0,462
Schwefelsaures Kali	—	0,277	0,277
Schwefelsaure Magnesia	—	0,230	—
Schwefelsaures Natron	0,496	—	0,270
Chlorkalium	0,236	—	—
Chlornatrium	18,691	19,094	18,876
Chlormagnesium	0,330	0,152	0,330
Feste Bestandtheile	20,215	20,215	20,215
Wasser	79,785	79,785	79,785
Summa	100,000	100,000	100,000

Der Dornenstein vom zweiten Gradirfall enthält:

	unter der Voraussetzung	
	I.	II. und III.
Organische Substanz	0,041	0,041
Kieselerde	0,239	0,239
Eisenoxyd und Thonerde	0,075	0,075
Kohlensaure Kalkerde	1,192	1,192
Kohlensaure Magnesia	0,219	0,219
Schwefelsauren Kalk	75,774	75,774
Schwefelsaures Kali	—	0,701
Schwefelsaures Natron	0,642	0,069
Chlorkalium	0,599	—
Chlornatrium	0,858	1,329
Wasser	20,361	20,361
Summa	100,000	100,000

Auf dem zweiten Gradirfall scheidet sich also hauptsächlich wasserhaltiger schwefelsaurer Kalk oder Gyps aus. Im Dornenstein dieses Falles sind einige

Bestandtheile enthalten, die in der Soole, womit derselbe gespeist wird, nicht aufgefunden worden sind. Wenn man bedenkt, daß zur Bildung einer kleinen Menge Dornensteins eine große Menge von Soole erforderlich ist, so kann dies nicht auffallen.

Die dreimal gefallene Soole (Siedesoole) enthält:

	unter der Voraussetzung		
	I.	II.	III.
Schwefelsauren Kalk	0,383	0,383	0,383
Schwefelsaures Kali	—	0,359	0,359
Schwefelsaure Magnesia	—	0,233	—
Schwefelsaures Natron	0,568	—	0,274
Chlorkalium	0,306	—	—
Chlornatrium	23,074	23,537	23,315
Chlormagnesium	0,375	0,194	0,375
Feste Bestandtheile	24,706	24,706	24,706
Wasser	75,294	75,294	75,294
Summa	100,000	100,000	100,000

Der Dornenstein vom dritten Gradirfall enthält:

	unter der Voraussetzung	
	I.	II. und III.
Organische Substanz	0,021	0,021
Kieselerde	0,256	0,256
Eisenoxyd und Thonerde	0,061	0,061
Kohlensaure Kalkerde	0,730	0,730
Kohlensaure Magnesia	0,161	0,161
Schwefelsaure Kalkerde	76,018	76,018
Schwefelsaures Kali	—	0,468
Schwefelsaures Natron	0,656	0,274
Chlorkalium	0,399	—
Chlornatrium	0,754	1,067
Wasser	20,944	20,944
Summa	100,000	100,000

Auch auf dem dritten Gradirfalle besteht hiernach die Hauptausscheidung aus Gyps.

Auf einigen Salinen, denen so starke Soole zu Gebot steht, daß sie ohne vorgängige Gradirung versotten werden kann, läßt man sie dennoch einmal durch eine Dornenwand fallen, um sie von kohlensauren Salzen, namentlich kohlensaurem Eisenoxydul, welches nur durch Oxydation vollständig entfernt werden kann, zu befreien.

ℐ. 2. b. Verdampfung der Salzsoolen durch Feuer.

Die zur Verdampfung durch Feuer bestimmten Soolen werden in Reservoirs, welche häufig unter den Gradirgebäuden selbst in die Erde eingegraben sind, aufbewahrt. Diese Reservoirs sind oft von sehr bedeutender Größe. Auf der Saline Schönebeck beträgt z. B. ihr Gesammtinhalt etwa $2^1/_2$ Millionen Kubikfuß. In denselben klärt sich die Soole durch Absetzen und wird dann ohne weitere Vorbereitung versotten, wenn sie frei von organischen Substanzen ist und keine erheblichen Mengen von schwefelsaurer Talkerde enthält.

Soolen, welche durch organische Substanzen verunreinigt sind, färben sich bei der Verdampfung immer stärker gelb, und es tritt ein Zeitpunkt ein, bei welchem sich auch das Kochsalz gelb gefärbt ausscheidet und dann zu geringerem Preise verkauft werden muß. Ein anderer Nachtheil findet bei Soolen statt, welche eine erhebliche Menge von fremden Salzen enthalten. Dieselben geben nämlich viel Mutterlauge, deren Kochsalzgehalt häufig nicht verwerthet werden kann. Hiernach ist es vortheilhaft, die Soolen in möglichst reinem Zustand zu versieden. Die oben namhaft gemachten Verunreinigungen können auf leichte und billige Weise durch Behandlung mit Aetzkalk (Kalkmilch) entfernt werden. Der färbende Stoff bildet mit der Kalkerde eine unlösliche Verbindung, welche ausfällt, und die schwefelsaure Talkerde wird durch Aetzkalk unter Ausscheidung von Gyps und Talkerde zersetzt.

Soolen, welche Talkerde aber keine Schwefelsäure enthalten, kann man auf vorstehende Weise reinigen, wenn man ihnen eine entsprechende Menge von schwefelsaurem Natron zusetzt. Dies Verfahren wird aber selten vortheilhaft sein, weil das schwefelsaure Natron an den meisten Orten einen Werth hat, der die Erzeugungskosten des Kochsalzes übersteigt.

Auf Salinen, welche verschiedene Quellen besitzen, von denen die eine Chlormagnesium und kein schwefelsaures Natron, die andere aber schwefelsaures Natron und kein Chlormagnesium enthält, kann man diese Soolen im richtigen Verhältniß mit einander vermengen und darauf durch Zusatz von Aetzkalk die Talkerde und die Schwefelsäure ausfällen.

Die Operation wird in großen Behältern vorgenommen, in denen man die Soole nach der Fällung längere Zeit ruhig stehen läßt, um sie vor der Verdampfung vollständig abzuklären. Man hat darauf zu achten, daß die Soole keine kaustische Kalkerde aufnimmt oder zurückbehält, durch deren Ausscheidung während der Verdampfung nicht nur das Salz verunreinigt werden, sondern auch noch andere Uebelstände entstehen würden, die später zu erwähnen sind. Es ist deshalb nöthig, die Soole, wenn sie kaustische Kalkerde aufgenommen hat, vor der Ver-

dampfung längere Zeit an der Luft stehen zu lassen, um die Absorption von Kohlensäure und dadurch die Ausscheidung der Kalkerde zu veranlassen.

In früheren Zeiten wurden an verschiedenen Orten, wo Brennmaterial zu sehr geringem Preise zu haben war, schwache Salzsoolen durch Feuer verdampft ohne sie vorher durch Gradirung zu concentriren. In England erzeugte man auf diese Weise eine ansehnliche Menge Salz aus dem Meerwasser. In neuerer Zeit ist dies Verfahren aufgegeben worden, und man verdampft jetzt durch Feuer nur noch Salzsoolen von bedeutender Concentration, die man, wie wir oben gesehen haben, entweder direct oder durch Gradirung schwacher Soolen gewinnt.

Da die Löslichkeit des Kochsalzes in höheren Temperaturen nur wenig zunimmt, so kann es aus seinen Auflösungen nicht durch Verdampfung bis zur Sättigung in Siedhitze und darauf folgende Abkühlung, sondern nur durch fortgesetzte Verdampfung der gesättigten Lösung ausgeschieden werden.

Die Verdampfung durch Feuer kann nun auf zwei verschiedene Weisen geschehen, nämlich entweder durch Verdunstung oder durch Versiedung, je nach der Temperatur, bis zu welcher man die Flüssigkeit erhitzt.

Man muß sich die wesentliche Verschiedenheit dieser beiden Processe, aus welcher für jeden derselben andere Bedingungen des guten Erfolgs entspringen, klar machen. Wir wollen einige Augenblicke bei diesen Verhältnissen verweilen, welche in der Technik nicht immer diejenige Berücksichtigung finden, die sie verdienen.

Unter Versiedung versteht man die fortwährende Erhitzung einer Flüssigkeit bis zu derjenigen Temperatur, bei welcher sich die entweichenden Dämpfe mit einer Spannkraft entwickeln, die den auf der Flüssigkeit lastenden Druck (also bei der Versiedung in freier Luft den Druck der Atmosphäre) übersteigt.

Bei diesem Proceß werden die bereits gebildeten Dämpfe stets durch neue, welche den Raum der ersteren einnehmen, verdrängt oder im eigentlichen Sinne des Worts durch Pressung vertrieben. Die Versiedung kann also in fast vollständig verschlossenen Gefäßen vorgenommen werden, welche nur mit einer hinreichend großen Oeffnung versehen sind, um die Dämpfe ohne erhebliche Vermehrung der inneren Spannung, die eine Erhöhung des Siedepunktes und folglich des Brennmaterialverbrauchs zur Folge haben würde, entweichen zu lassen. Solche nach Art der Dampfkessel construirte Gefäße sind für die Versiedung am vortheilhaftesten, weil bei denselben das Zurückfließen condensirter Dämpfe und die Abkühlung der Flüssigkeit durch äußere Einflüsse am vollständigsten vermieden werden kann. Die bei der Salzsiedung nöthigen Arbeiten gestatten aber die Anwendung solcher Apparate nicht und man muß sich also damit begnügen, Einrichtungen zu treffen, welche sich denselben möglichst nähern. Die Oberfläche der siedenden Flüssigkeit muß so viel als thunlich gegen den Zutritt von Luft, welche abkühlend wirken würde, geschützt und die gebildeten Dämpfe müssen so rasch als möglich dahin geführt werden, wo ihre Verdichtung kein Zurückfließen von Wasser in die Siedeapparate veranlassen kann.

Bei der Verdunstung, das heißt bei der Verdampfung in Temperaturen, in welchen die Spannkraft der erzeugten Dämpfe geringer ist, als der auf der ver-

dampfenden Flüssigkeit lastende Druck, treten andere Verhältnisse ein. Die dabei gebildeten Dämpfe müssen, wie wir bereits oben gesehen haben, dadurch weggeschafft werden, daß die feuchte Luft, in welcher sie diffundirt sind, fortwährend durch neue möglichst trockene ersetzt wird. Da nun bei Anwendung von Feuer die Temperatur der Atmosphäre geringer ist als die der verdunstenden Soole, so muß eine bedeutende Menge von Wärme aufgewendet werden, um die über jene erhitzte Soole streichende Luft, welche zur Entfernung der gebildeten Wasserdämpfe dient, bis auf die Temperatur dieser Dämpfe zu bringen. Zur Dampfbildung selbst wird bei verschiedenen Temperaturen fast gleich viel Wärme verbraucht, weil die latente Wärme des kälteren Wasserdampfes diejenige des wärmeren um so viel übersteigt, daß dadurch die Wärmeersparung, welche in Folge der geringeren Erhitzung der Flüssigkeit stattfindet, fast vollständig ausgeglichen wird. Die Verdunstung in Apparaten, welche von unten geheizt werden, erfordert nach Vorstehendem einen größeren Aufwand von Brennmaterial als die Versiedung. Je höher die Verdunstungstemperatur ist, um so mehr Dampf kann sich in einer gewissen Menge Luft vertheilen und um so geringer ist folglich die zur Verdunstung erforderliche Luftmenge, welche ganz wegfällt, wenn die Temperatur so gesteigert wird, daß die Verdunstung in Versiedung übergeht. Aus dem Gesagten folgt, daß es in Beziehung auf den Brennmaterialverbrauch von Wichtigkeit ist, den Zutritt der Luft zur verdunstenden Flüssigkeit in der Weise zu regeln, daß dieselbe möglichst mit Dampf gesättigt entweicht, damit ihre Menge so klein wird als es die Umstände gestatten.

Von der Art der Verdampfung hängt die Form ab, in welcher sich das Salz ausscheidet. Bei der Versiedung bildet es ein feines krystallinisches Pulver, bei der Verdunstung dagegen hohle vierseitige Pyramiden mit treppenförmigen Wänden, welche aus einzelnen Würfeln zusammengesetzt sind. Die Krystalle werden um so größer, je niedriger die Verdunstungstemperatur ist. Sie entstehen auf folgende Weise:

Die Würfel, welche sich zuerst ausscheiden, sinken langsam nieder und bevor sie von der verdampfenden Soole bedeckt werden, setzen sich neue Krystalle nur an ihre oberen Kanten nach außen zu an, weil die Verdunstung und folglich auch die Salzausscheidung nur an der Oberfläche der Flüssigkeit vor sich geht. An die oberen Kanten dieser neuen Krystalle reihen sich wiederum andere, während die ganze Gruppe immer tiefer einsinkt, bis sie endlich von der Soole bedeckt wird und zu Boden fällt. Da das Kochsalz in manchen Gegenden von den Consumenten in der eben beschriebenen Form verlangt wird, so sind viele Salinen genöthigt, die Salzausscheidung durch Verdunstung zu bewirken, obgleich die Versiedung, bei welcher Brennmaterial erspart und weit rascher producirt wird, viel vortheilhafter sein würde. Soolen, welche viel Talkerde (Chlormagnesium) und keine entsprechende Menge von Schwefelsäure enthalten, sind nicht zur Darstellung von grobkörnigem Salz geeignet, weil sie sich bei der Verdunstung mit einer zusammenhängenden Salzhaut bedecken, welche den Fortgang des Processes hindert. Die schwefelsaure Talkerde veranlaßt diesen Uebelstand nicht, und man kann daher die eben erwähnten Soolen durch einen entsprechenden Zusatz von schwefelsaurem Natron,

welches sich in der Siedehitze mit Chlormagnesium in Kochsalz und schwefelsaure Talkerde umsetzt, zur Darstellung von grobkörnigem Salz brauchbar machen.

Auf der hessischen Saline Rodenberg verfährt man in der That in dieser Weise, indem man die Soole, welche Chlormagnesium enthält, mit einer andern an schwefelsaurem Natron reichen, die dort in genügender Menge zu Gebot steht, vermischt.

Wenn die Soole kaustische Kalkerde enthält, was bei der Reinigung durch Kalkmilch leicht vorkommt, so bedeckt sie sich ebenfalls bei der Verdunstung mit einer feinen Haut. Um solche Soole zur Darstellung von grobkörnigem Salz verwenden zu können, muß die Kalkerde vor der Verdampfung ausgefällt werden, was durch längere Berührung mit der Luft, die immer Kohlensäure enthält, geschehen kann.

Die Soolen, welche in gesättigtem Zustande zu Tage gefördert werden, liefern bei der Verdampfung gleich anfangs ein genügend reines Salz, während die meisten gradirten Soolen, die viel weniger rein und niemals vollständig gesättigt sind, zuerst eine erhebliche Menge von Schlamm und von schmutzig braunem Schaum abscheiden. Der Schaum besteht aus einer dem Erdharz ähnlichen Masse, die von den in den Analysen der Soolen als organische Substanz bezeichneten Körpern herstammt.

Der Schlamm enthält hauptsächlich schwefelsaure Kalkerde und schwefelsaures Natron.

Um die Verunreinigung des Salzes durch diese Körper zu verhindern, läßt man den Verdampfungsproceß, wenn es die Beschaffenheit der Soole erfordert, in zwei Abtheilungen zerfallen, welche man mit dem Namen „Stören“ und „Soggen“ bezeichnet. Unter „Stören“ versteht man die Verdampfung der Soole bis zur Sättigung in Siedehitze, wobei Schaum und Schlamm, welche sich ausscheiden, entfernt werden; mit dem Ausdruck „Soggen“ bezeichnet man dagegen die fortgesetzte Verdampfung der gesättigten Soole zum Zweck der Abscheidung des Kochsalzes.

Früher wurde die Verdampfung der Salzsoolen auf vielen Salinen in gußeisernen Kesseln vorgenommen, wie es noch heute auf den Onondaga-Salzwerken in Nordamerika geschieht. Jetzt ist diese Einrichtung fast überall durch flache, aus Eisenblech zusammengenietete Pfannen von verschiedener Größe und Construction ersetzt worden.

Die Figuren 35, 36 und 37 stellen den Querschnitt, Längendurchschnitt und den Grundriß einer solchen Siedepfanne mit Circulirherd nach neuester Construction in $\frac{1}{100}$ der wirklichen Größe dar.

Die Pfanne *a* ist durch die Mauern *b*, welche die Circulation der Flammen bestimmen, unterstützt. Die Heizung geschieht auf zwei getrennten, neben einander liegenden Rosten *c*, welche überwölbt sind, damit die Flamme mit ihrer stärksten Intensität nicht unmittelbar auf den Boden der Pfanne einwirkt, wodurch derselbe rasch schadhaft werden würde.

Die Schächte *d* (Fig. 37) dienen als Zugänge bei der Reinigung der Feuerzüge. Unter der Herdsohle befinden sich die Canäle *e*, in welchen die zur Unterhaltung der Verbrennung dienende Luft erwärmt wird. Sie dringt bei *f*

Fig. 35 und Fig. 36 zu S. 130.)

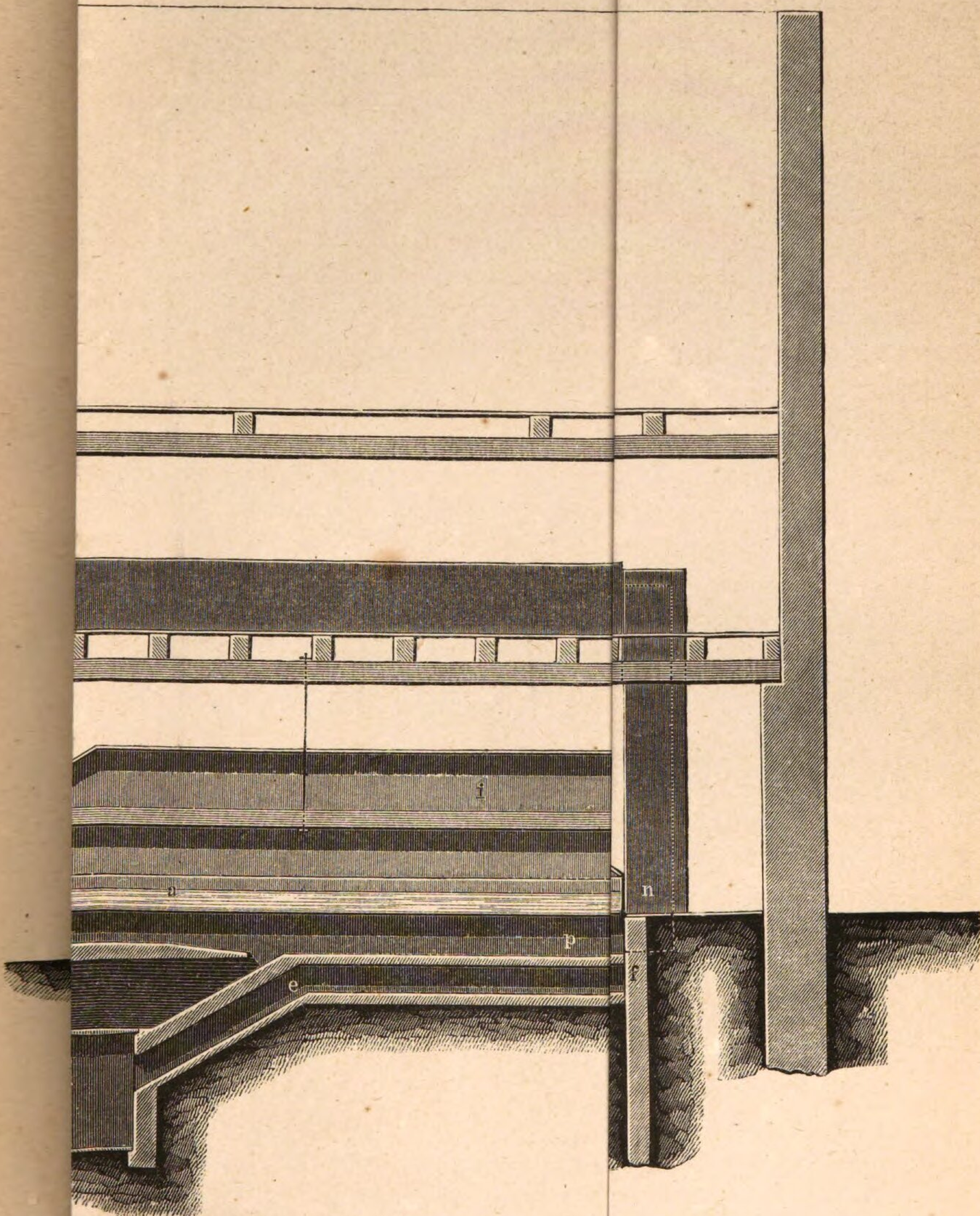
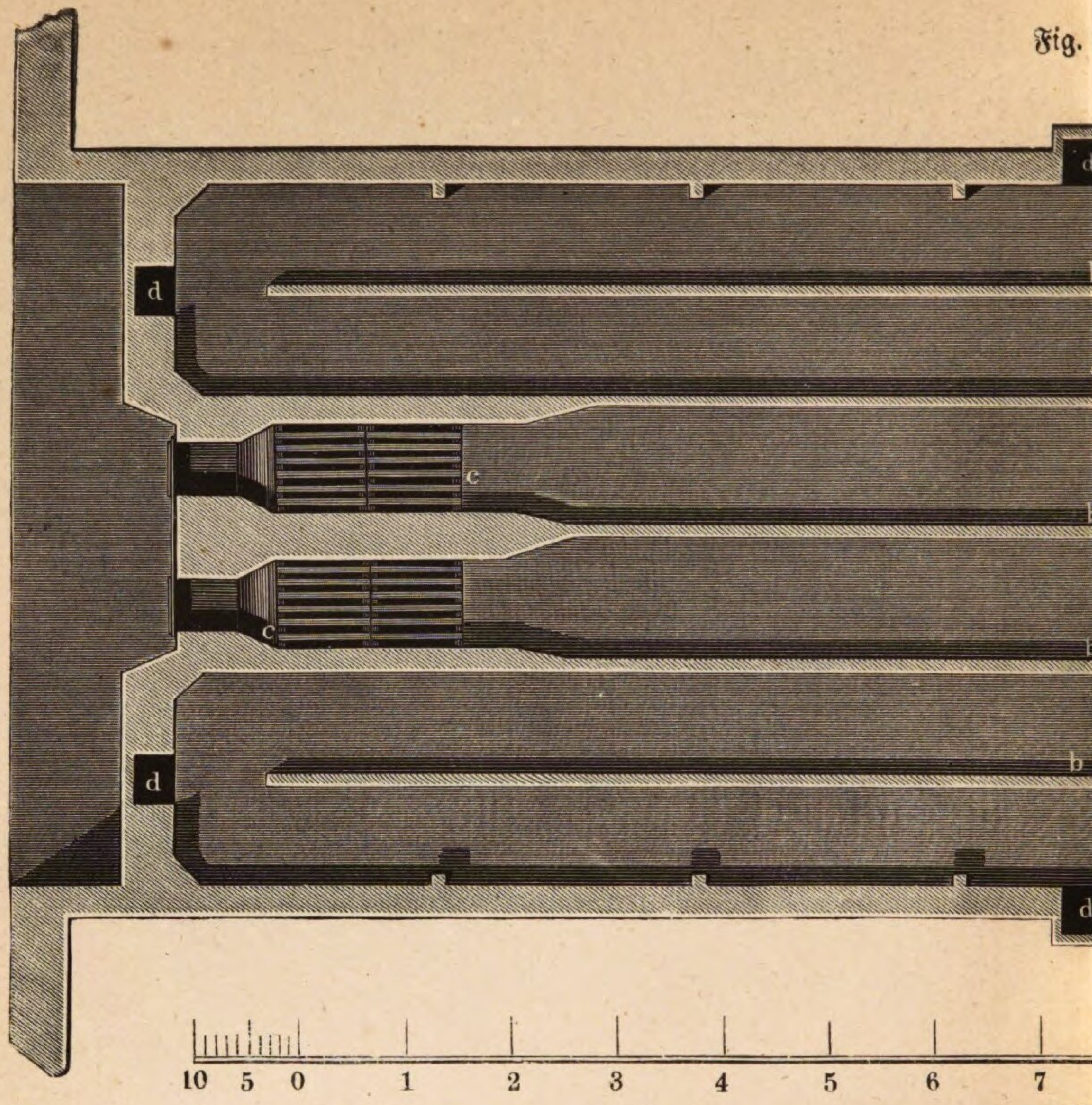
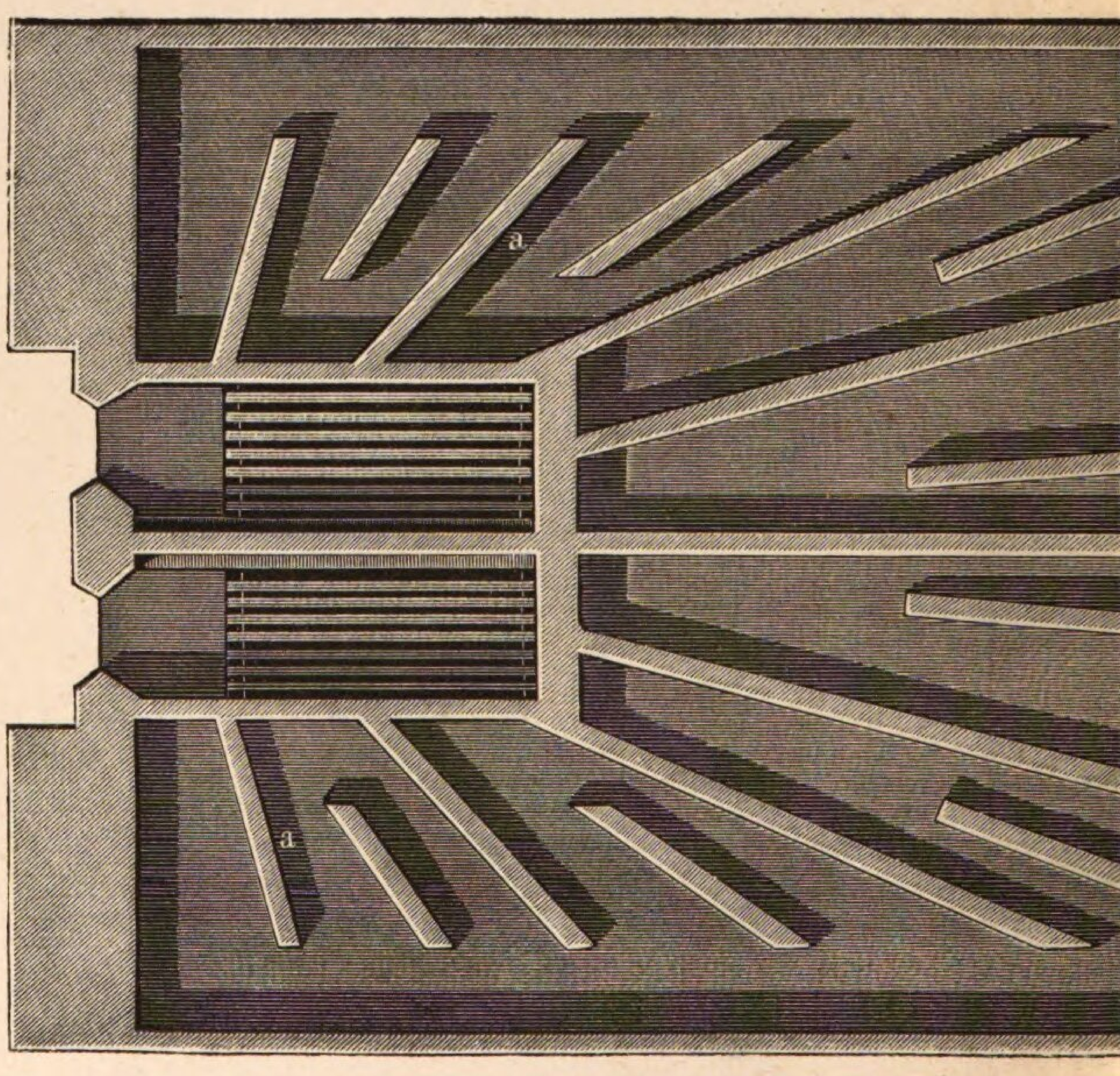


Fig.



Fi



. 37.

(Fig. 37 und Fig. 38 zu S. 131.)

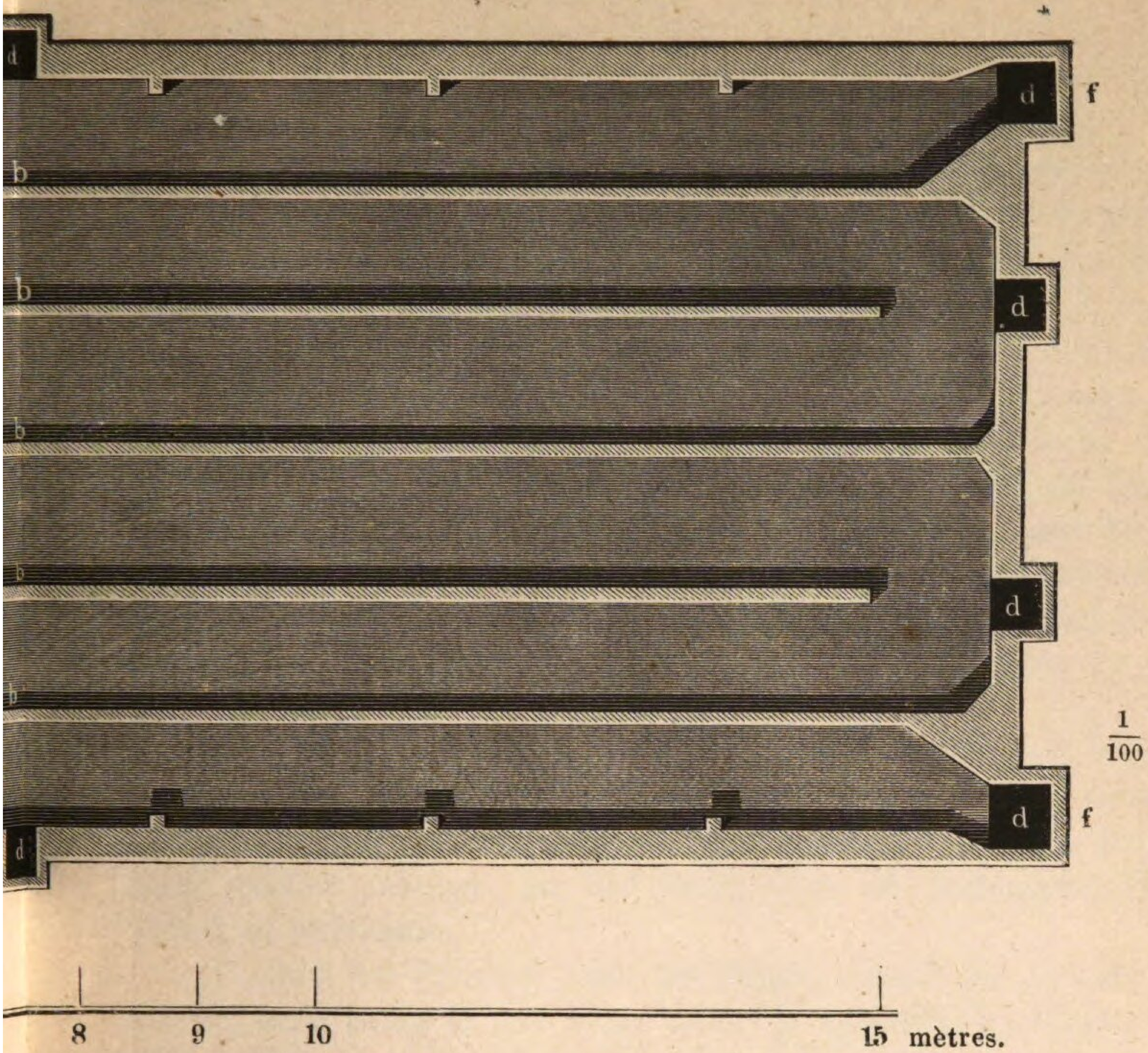
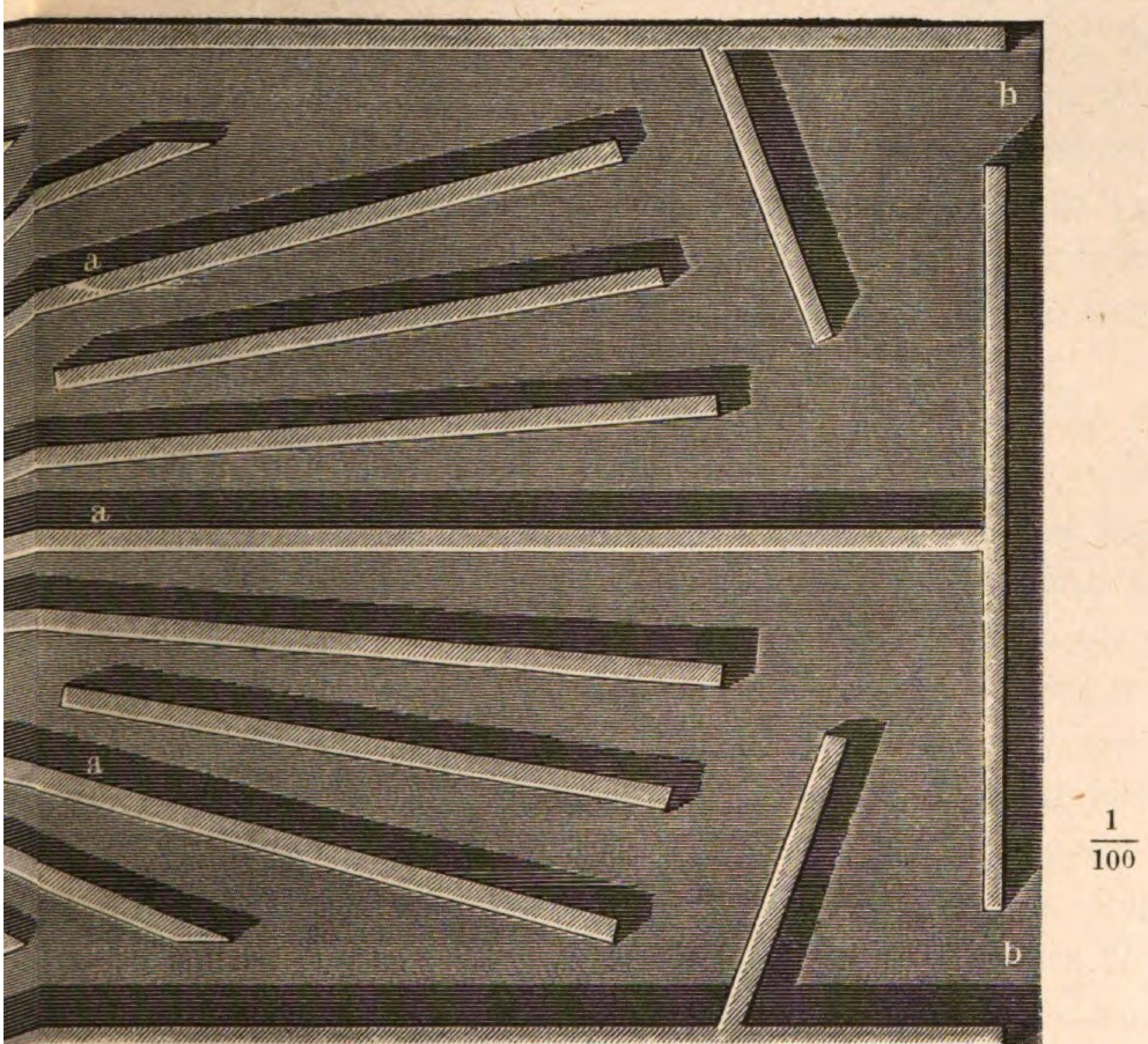


Fig. 38.



ein und gelangt bei *g* unter die Roste. Ihre Erwärmung wird durch die in den oberen Feuerzügen *p* circulirende Flamme bewirkt. Durch diese Einrichtung erzielt man eine Ersparung von Brennmaterial. Die Aschenfälle sind mit Thüren *h* geschlossen, welche nur beim Fortschaffen der Asche geöffnet werden.

Die ganze Pfanne ist mit einem Brodemfang *i* überdeckt, aus welchem die Dämpfe durch die Esse *k* abziehen. Diese hat einen Schieber *l*, durch den sie bei der Versiedung so viel gesperrt wird als nöthig ist, um das Einfallen von Luft, welche die Versiedung durch Abkühlung beeinträchtigen würde, zu verhindern und um allein das Ausströmen des Dampfes zu gestatten. Die unteren Hälften *m* der geneigten Seitenwände des Brodemfangs sind durch Charniere so mit den oberen verbunden, daß sie beim Ausfischen des Salzes leicht in die Höhe geklappt werden können. Wenn man durch Verdunstung verdampft, so öffnet man die vordere kurze Seite des Brodemfangs so weit als nöthig, damit die erforderliche Luft daselbst eindringt, über die Oberfläche der Flüssigkeit hinwegstreicht und mit Wasserdampf gesättigt durch die Dampfesse entweicht. In diesem Falle wird der Schieber der Esse gänzlich offen gehalten, weil mit den Dämpfen eine große Menge von Luft durch dieselbe aufsteigen muß.

Nach den Betrachtungen, welche wir vorausgeschickt haben, ergiebt sich, daß die in der Zeichnung dargestellte Construction des Brodemfanges dadurch verbessert werden kann, daß man die Dampfesse nicht unmittelbar über der Pfanne, sondern hinter derselben anbringt, um das Zurückfließen von condensirtem Wasser in die Pfanne zu verhindern.

Nachdem die Feuerluft unter der Pfanne circulirt hat, gelangt sie bei *n* in Canäle, durch welche sie den weiter unten zu beschreibenden Trockenanstalten zugeführt wird.

Die Circulirherde haben erst in neuerer Zeit die früher gebräuchlichen Strahlenherde auf vielen Salinen verdrängt. Fig. 38 ist der Grundriß eines solchen Strahlenherdes, in welchem sich die Flamme zwischen den Mauern *a*, auf denen der Pfannenboden ruht, fächerförmig ausbreitet und bei *b* abzieht.

Zu Schönebeck hat man Versuche gemacht, um zu ermitteln, welche der beiden obigen Constructionen den Vorzug verdient und welche Größe und Einrichtung der Pfannen am zweckmäßigsten ist. Diese Versuche haben zu folgenden Schlüssen geführt:

Pfannen von 1000 Quadratfuß oder ungefähr 100 Quadratmeter Bodenfläche mit Circulirherden sind am vortheilhaftesten. Bei Pfannen, welche diese Größe erheblich überschreiten, sind die Strahlenherde vorzuziehen, weil bei denselben die Circulationscanäle so lang werden würden, daß sich die Feuerluft schon vor ihrem Austritt bis zur Unwirksamkeit abkühlen müßte. Pfannen von solcher Größe sind aber überhaupt nicht zu empfehlen, weil sie bei vorkommenden Reparaturen nicht leicht zu handhaben sind. Pfannen, welche bedeutend weniger als 100 Quadratmeter Bodenfläche haben, brauchen für dieselbe Leistung mehr Brennmaterial als größere. In keinem Falle darf man unter 50 Quadratmeter Bodenfläche herabgehen, weil sonst dieser Nachtheil gar zu groß werden würde. Bei den kleinen Pfannen beträgt die zweckmäßigste Größe der Rostfläche für Holz $^1/_{28}$, für Torf oder Braunkohlen $^1/_{16}$ bis $^1/_{14}$ und für Steinkohlen $^1/_{26}$ bis $^1/_{24}$ der

Pfannenfläche. Bei den großen Pfannen von 100 Quadratmeter muß dagegen die Rostfläche relativ kleiner sein und darf für Holz nur $^1/_{40}$, für Torf oder Braunkohlen $^1/_{20}$ und für Steinkohlen $^1/_{28}$ der Pfannenfläche betragen.

Nach den Erfahrungen, die man zu Schönebeck gemacht hat, ist es zweckmäßig, den Rost so einzulegen, daß er nach der Feuerbrücke zu etwa 0,1 bis 0,15 Meter ansteigt, wodurch der Hinterrost, wenn er weniger stark als der Vorderrost mit Brennmaterial beschickt wird, für die auf letzterem erzeugte Flamme rauchverzehrend wirken soll.

Wenn die in unserer Zeichnung dargestellte Einrichtung zur Erwärmung der Luft nicht getroffen wird, so muß der ganze Herd mit schlechten Wärmeleitern ausgefüllt werden, wozu man am besten trockene Asche verwendet, mit welcher auch alle Ecken leicht abgerundet werden können.

Es ist zweckmäßig, an den Stellen, wo sich die Züge der Circulirherde wenden, die Herdsoole um etwa 0,1 Meter zu vertiefen, um Raum für die sich hier vorzugsweise absetzende Flugasche zu gewinnen.

Auf vielen Salinen wird in derselben Pfanne nach einander gestört und gesoggt. In der Regel hat man aber für jede dieser Operationen besondere Pfannen, welche neben einander in solcher Weise aufgestellt sind, daß die gestörte Soole in die zum Soggen bestimmte Pfanne bequem abgelassen werden kann. Das Verhältniß, in welchem die Größe beider Pfannen zu einander steht, ist veränderlich. Je stärker die zu verdampfende Soole ist, um so weniger Zeit nimmt das Stören in Anspruch und um so kleiner kann folglich die dazu dienende Pfanne im Verhältniß zur Soggpfanne sein. Das Soggen erfordert bei der Verdunstung verhältnißmäßig größere Pfannen als bei der Versiedung. Im Allgemeinen kann man annehmen, daß die Störpfannen nicht mehr als die Hälfte des Flächeninhalts der zugehörigen Soggpfannen haben müssen.

Auf mehreren österreichischen und bayerischen Salinen, welche gesättigte Soole direct aussoggen, sind Pfanneneinrichtungen im Gebrauch, die weniger auf Ersparung von Brennmaterial, als darauf berechnet sind, bei einer gewissen Pfannenfläche möglichst viel Salz mit möglichst wenig Arbeitsaufwand zu produciren. Zu diesem Zwecke macht man die Pfannen sehr groß, und giebt ihnen bis zu 300 Quadratmeter Bodenfläche. Der Arbeitsseite entlang werden sie mit einer Vertiefung — dem sogenannten Bährsack — versehen, in welche man das Salz zusammenkrückt, um es leichter herausnehmen zu können. Sie stehen auf 300 bis 400 einzelnen aus feuerfestem Thon angefertigten Säulen und sind über dem Rost, wo die Unterstützung der Säulen fehlt, vermittelst Stangen und eisernen am Pfannenboden aufgenieteten Haken an dem Gebälke des Siedehauses aufgehängt. Rings herum befindet sich unter dem Rande der Pfanne eine etwa 2 Meter hohe Mauer, welche den Feuerraum einschließt. Derselbe ist nicht in Canäle abgetheilt; die Flamme bricht sich nur an den Thonsäulen. Der Rost ist $4^1/_2$ bis 6 Meter lang, vorn $2^1/_2$ bis 3 und hinten $1^1/_2$ bis 2 Meter breit. Er liegt $2^1/_4$ Meter tiefer als der Pfannenboden und besteht aus Stäben von feuerfestem Thon oder von Schmiedeeisen. Die abziehende Feuerluft wird oft zur Heizung einer Vorwärmpfanne benutzt und geht von da nach den Trockenanstalten. Die

Pfannen sind meist unbedeckt und es befindet sich im Dachstuhl des Siedehauses eine Oeffnung, durch welche der Dampf entweicht.

Bei der soeben beschriebenen Einrichtung des Feuerraumes vertheilt sich die Flamme gleichmäßig unter dem ganzen Pfannenboden und bringt die Soole überall zum Sieden, während bei den Circulirherden im hinteren Theil der Züge die bereits abgekühlte Flamme eine weit geringere Wirksamkeit ausübt, als in deren vorderem Theile. In Folge davon stellt sich die Production für eine gleiche Bodenfläche bei den Pfannen mit Circulirherd weit niedriger, als bei denen mit ungetheiltem Feuerraum, und auch das Korn des Salzes wird bei den ersteren wegen der vorhandenen Temperaturdifferenzen weniger gleichförmig.

Bei dem bedeutenden Brennmaterialverbrauch der Salinen konnte es nicht an zahlreichen Bestrebungen fehlen, denselben durch alle möglichen Mittel zu vermindern.

In Würtemberg wurde durch Fr. v. Alberti mit angeblich gutem Erfolge die Benutzung eines Theils der Wärme, welche mit dem erzeugten Wasserdampfe entweicht, eingeführt. Die dazu dienende Einrichtung besteht aus einer von Eisenblech gefertigten Pfanne von 1000 Quadratfuß oder 82 Quadratmeter Bodenfläche, welche mit Circulirherd versehen ist. Darüber befindet sich ein dicht geschlossener Mantel, der vorn bewegliche Läden hat, welche nur beim Ausschlagen des Salzes geöffnet werden. Der Dampf entweicht durch zwei hölzerne Canäle von je $1/2$ Quadratmeter Querschnitt, welche ihn unmittelbar vom Mantel unter zwei aus Steinplatten zusammengesetzte Pfannen leiten, die je 41 Quadratmeter Bodenfläche haben. Platten aus Lithographirstein (Solenhofer Kalkstein) sind ein gutes Material zur Herstellung dieser Pfannen.

Die Fugen zwischen den einzelnen sorgfältig zugehauenen und zusammengepaßten Platten verstreicht man mit einem aus Oel und Kalk bestehendem Kitt, der mit Hanfwerg zusammengeschlagen wird, und deckt sie an der äußeren Pfannenfläche durch schmale darunter gelegte Steinbänder, welche auf solid fundamentirten Mauern ruhen, die auf diese Weise den ganzen Boden tragen. Die Borden der Pfannen sind aus Holz und werden in die Steinplatten eingefalzt.

Obgleich solche Pfannen nur schwer vollständig dicht zu erhalten sind, so wendet man sie dennoch an, weil eiserne Pfannen bei der Dampfheizung nicht nur außen, sondern auch im Inneren leicht angegriffen werden, so daß die Soole durch Eisenlösung verunreinigt und das Salz gelblich gefärbt wird.

Auf einigen Salinen benutzt man indessen Dampfpfannen aus Eisenblech und schützt sie durch Zink. Dieses Metall wird in eine vorher blank gefeilte Ecke der Pfanne, welche vom übrigen Raum durch eine Holzwand abgeschieden ist, eingegossen. Es verhindert die Auflösung des Eisens, indem es selbst langsam angegriffen wird. Die Zinklösung, welche sich bildet, wird durch die Holzwand von der Soole getrennt und dringt nur in so geringer Menge durch dieselbe, daß das Kochsalz gar nicht und die Mutterlauge nur unbedeutend verunreinigt wird. Eine absolut undurchdringliche Wand würde die Wirkung des Zinks verhindern.

Der Dampf, welcher nach der Heizung der Pfanne noch übrig bleibt, dient zur Erwärmung von Trockenanstalten, wozu man auch die von der Hauptpfanne

abziehende Feuerluft benutzt. Darauf werden Dampf und Feuerluft durch denselben Schornstein weggeführt.

Das beschriebene Verfahren hat den Mangel, daß die Pfannen durch den ausgedehnten Dampf nicht bis zum Siedepunkt erhitzt werden können. Es sind nun vor Kurzem auf der österreichischen Saline Ebensee Versuche in Gang gesetzt worden, um durch Compression des Dampfes, der zur Pfannenheizung dienen soll, mit Hülfe von Wasserkraft dessen Temperatur zu erhöhen. Nach Mittheilungen von P. Rittinger wurden im Apparat, der zu diesen Versuchen diente, pro Stunde 7,8 Kubikfuß süßes Wasser verdampft, und man verbrauchte bei der Arbeit von 12,7 Pferdekräften für je 13,8 Pfund Dampf nur 1 Pfund lufttrocknes Holz, welches bei gewöhnlicher Benutzung nicht mehr als 4,5 Pfund Dampf liefert. Von einer Soole, die 18,25 Pfund Salz im Kubikfuß enthielt, wurden 5,5 Kubikfuß pro Stunde oder 11,9 Pfund Wasser = 16,2 Pfund Soole mit 1 Pfund Holz verdampft, welches beim besten Salinenbetrieb bisher nur zur Versiedung von $6\frac{1}{2}$ Pfund Soole ausreichte.

Wo Wasserkräfte nicht auf andere Weise zu verwerthen sind, wird obiges Verfahren vielleicht vortheilhafte Anwendung finden können. Da die der Ausführung entgegenstehenden Schwierigkeiten noch nicht völlig beseitigt sind, so gehen wir für jetzt nicht näher darauf ein.

Zur Verbesserung des Heizverfahrens sind ebenfalls zahlreiche Versuche gemacht worden. Auf Salinen, welche kleine Braunkohlen verwenden, hat man durch Einführung der sogenannten Treppenroste, die das Durchfallen der unverbrannten Kohle nicht zulassen, sehr bedeutende Ersparungen von Brennmaterial erzielt. Es ist auch versucht worden, die Rostfeuerungen durch Pultfeuerungen oder durch Gasfeuerungen zu ersetzen. Der Erfolg war bis jetzt nicht der Art, daß bei diesen Einrichtungen eine bedeutende Ersparung an Brennmaterial mit Gewißheit constatirt werden konnte. Da dieser Gegenstand zur Lehre von den Brennmaterialien gehört, so gehen wir hier nicht näher auf denselben ein und bemerken nur noch, daß man an einigen Orten eine Coaksfabrikation mit der Salzsiederei verbunden hat, wobei nur die entweichenden brennbaren Gase zur Heizung der Salzpfannen verwendet werden. Die Störungen des Siedebetriebs, welche bei dieser Einrichtung unvermeidlich sind, haben die Vortheile derselben aufgewogen, so daß sie wieder aufgegeben ist.

Um eine Idee über die Größe zu geben, welche die Siedeanlagen auf bedeutenden Salinen erreichen, bemerken wir, daß zu Schönebeck 23 Pfannen mit zusammen ungefähr 16724 Quadratfuß Bodenfläche im Betrieb sind.

Das Verfahren bei der Verdampfung ist, je nach der Beschaffenheit der Soole, welche benutzt, und des Salzes, welches gewonnen werden soll, verschieden.

Bei der Verdampfung von Soolen, die durch Stören gereinigt werden, unterhält man während der Dauer dieser Operation ein lebhaftes Sieden, wobei man öfters abschäumt, und den sich absetzenden Schlamm aus der Pfanne entfernt. In der Absicht, die Reinigung der Soole vollständiger zu bewirken, setzt man auf einigen Salinen beim Stören verschiedene Körper, namentlich Alaun, zu. Dies Verfahren scheint auf alten Vorurtheilen zu beruhen, wie aus Folgendem hervorgeht. Die Soole von Clemenshall ist ebenso reich und rein, als die

Soolen der anderen vom Staate betriebenen Salinen Würtembergs, welche sämmtlich ohne Reinigung direct ausgesoggt werden. Auf der Saline Clemenshall aber, welche früher eine Gesellschaft betrieb, wurde nach den Mittheilungen von Fehling in besonderen Pfannen gestört und dabei Alaunmehl zugesetzt. Man verbrauchte jährlich 700 bis 800 Centner dieses Materials auf eine Production von etwa 100000 Centner Salz. Die Untersuchungen der würtembergischen Salzsorten und Mutterlaugen, die wir später mittheilen werden, zeigen, daß in Clemenshall das Salz nicht reiner und die Menge der abfallenden Mutterlaugen nicht geringer als auf den anderen Salinen ist, und daß also der Zusatz von Alaun mindestens als unnütze Verschwendung betrachtet werden muß. Nachdem Clemenshall in die Hände des Staats übergegangen, wird dies Verfahren wahrscheinlich abgestellt worden sein.

Während des Siedens ersetzt man das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit durch frische Soole und fährt damit so lange fort, bis die Pfanne mit siedend gesättigter Soole vollkommen angefüllt ist. Dann ermäßigt man das Feuer, so daß das Sieden unterbrochen wird, worauf sich der Schlamm aus der ruhigen Flüssigkeit auf dem Boden der Pfanne ablagert.

Nachdem Schaum und Schlamm möglichst vollständig aus der Pfanne entfernt worden sind, beginnt das Soggen durch Versiedung oder durch Verdunstung, um entweder feinkörniges oder grobkörniges Salz darzustellen. Im ersten Fall unterhält man — wie beim Stören — ein lebhaftes Feuer, während man dasselbe im zweiten Fall so weit ermäßigt, daß die Temperatur der Soole auf 90 bis 60° C. herabsinkt, je nachdem man ein kleineres oder größeres Korn des Salzes erzielen will. Das Salz, welches sich ausscheidet, wird mit langen Krücken, deren Gewicht größtentheils balancirt wird und die man deshalb Schwimmkrücken nennt, an den Rand der Pfanne zusammengezogen und dann herausgehoben. Es ist anfangs rein und weiß und wird beim fortgesetzten Soggen immer unreiner, je mehr sich die fremden Bestandtheile der Soole in der Mutterlauge concentriren. Deshalb sortirt man es zu verschiedenem Gebrauch und beendigt die Siedung, sobald es zu unrein wird. Die ganze Operation, vom Einfüllen der Soole in die Pfanne bis zum vollendeten Aussoggen, nennt man ein Werk.

Die zurückbleibende Mutterlauge wird auf manchen Salinen nicht nach jedem Werk aus der Pfanne entfernt, sondern erst nachdem man die ganze Operation einmal oder mehrmals, wie es die Reinheit der Soole gestattet, wiederholt hat. Man kann sie, wie wir später sehen werden, zu verschiedenen Zwecken benutzen.

Bei der Verdampfung von gesättigten Soolen, die nur so geringe Mengen schwerlöslicher Salze enthalten, daß das Stören nicht erforderlich ist, kann man beim Soggen durch Versiedung die Pfanne beständig voll erhalten, indem man das verdampfende Wasser fortwährend durch nachfließende Soole ersetzt. Wenn sich dann die leichtlöslichen Salze so angehäuft haben, daß das Kochsalz zu unrein wird, so unterbricht man die Operation und entfernt die Mutterlauge.

Noch einfacher wird der Betrieb bei Soolen, welche, wie diejenige von Chester in England, so rein sind, daß gar keine Mutterlauge abgeschafft zu werden braucht, so daß man die Arbeit ohne Unterbrechungen fortführen kann.

Wir müssen noch die folgenden besonderen Verfahrungsarten erwähnen, obwohl sie nur an einzelnen Orten in Anwendung kommen.

Zu Lymington und an einigen anderen Küstenpunkten Englands und der Insel Wight wird Meerwasser durch Luft und Sonne in Salzgärten bis auf ein Sechstheil seines Volums und dann weiter durch Feuer in Pfannen fast bis zur Trockne verdampft. Darauf wird der gesammte Salzbrei herausgenommen und in Tröge gefüllt, deren Böden mit Oeffnungen versehen sind, durch welche die Mutterlauge in Cisternen abläuft, indem sie an Stäben herabfließt, an denen sich noch eine gewisse Quantität Kochsalz (ungefähr 1 Procent der gesammten Menge), welches salt cat genannt wird, absetzt. Die Mutterlauge benutzt man, wie wir später sehen werden, zur Gewinnung von Bittersalz.

Ein anderes Verfahren ist auf der Saline bei Moutiers in Savoyen in Anwendung. Daselbst wird die gradirte Soole nur bis zur Sättigung in Siedehitze versotten und dann heiß in Behälter geführt, welche sich über einem Gradirhaus befinden, das anstatt der Dornen senkrecht herabhängende Hanfseile enthält. An diesen fließt die heiße Soole herunter, verdampft theilweise und setzt dabei eine entsprechende Menge von Kochsalz an den Seilen ab, während sich der nicht verdampfte Theil der Soole in einem unter den Seilen befindlichen Reservoir ansammelt und dann wiederholt derselben Behandlung so lange unterworfen wird, als das herauskrystallisirende Kochsalz noch die gehörige Reinheit besitzt. Nachdem etwa sechszehn Mal Soole an den Seilen herabgefallen, hat die Salzkruste eine Dicke von ungefähr 0,1 Meter erlangt und wird dann abgeschlagen. Dies Verfahren, durch welches das Soggen mit Vortheil ersetzt wird, läßt sich nur im Sommer bei günstiger Witterung ausführen, weshalb die Salzkrusten nicht mehr als zwei Mal jährlich gesammelt werden können.

Die Gesammtlänge aller Seile beträgt in Moutiers ungefähr 100000 Meter, welche zur Beschäftigung von vier Siedepfannen ausreichen.

Aus der Mutterlauge wird daselbst Glaubersalz gewonnen.

Der Salzschlamm, welcher sich beim Stören, und das Kochsalz, welches sich beim Soggen ausscheidet, kann nicht ganz vollständig aus den Pfannen gezogen werden; ein Theil davon brennt auf dem Pfannenboden fest und bildet eine Kruste, die man von Zeit zu Zeit herausschlagen muß. Dies kann nicht ohne Unterbrechung der Arbeit geschehen. Die beim Stören entstandene Kruste, welche neben Kochsalz viel schwefelsaure Kalkerde und in der Regel auch schwefelsaures Natron enthält, heißt Hungerstein, während man mit dem Namen Salzstein oder Pfannenstein die an Kochsalz weit reichere Kruste bezeichnet, welche sich beim Soggen aufbrennt. Wenn in derselben Pfanne gestört und gesoggt wird, so bilden sich abwechselnde Lagen von Hungerstein und von Salzstein.

Die Eintheilung der Arbeit und die Salzmenge, welche in einer gewissen Zeit gewonnen wird, hängt von der Beschaffenheit der Soole und der Art der Verdampfung ab.

In Schönebeck wird die gradirte ungefähr 24procentige Soole in 3 bis 4 Stunden zum Sieden gebracht, welches dann noch 8 bis 10 Stunden fortdauern muß, um unter mehrmaligem Nachlassen von Siedesoole das Stören zu vollenden

und die Pfannen mit gaarer Soole voll zu bringen. Das vollständige Aussoggen einer Pfanne voll Gaarsoole zu feinkörnigem Salz dauert 26 bis 30 Stunden, zu grobkörnigem Salz weit länger. Nach je fünf Werken werden die Pfannen durch Herausschlagen des Salzsteins vollständig gereinigt.

Man producirt für jeden Quadratmeter Bodenfläche bei den Pfannen mit Circulirheerd jährlich ungefähr 6200 Kilogramm grobkörniges Salz, während für dieselbe Fläche etwa 20900 Kilogramm feinkörniges Salz dargestellt werden können.

Die gesättigten Soolen der würtembergischen Salzwerke sind so rein, daß man die Verdampfung 11 Wochen lang fortsetzen kann, ohne die Mutterlauge zu entfernen. Bei dem oben beschriebenen, mit zwei steinernen Dampfpfannen versehenen System ist die Arbeit in folgender Weise geregelt.

Die Hauptsiedepfanne wird täglich um 3 Uhr Nachmittags 0,25 bis 0,3 Meter hoch mit frischer Soole gefüllt, welche um 7 Uhr Abends in siedend gesättigte Lösung verwandelt ist. Von dieser Zeit an beginnt die Ausscheidung des Salzes. Das Soggfeuer wird ununterbrochen bis zum nächsten Vormittag 11 Uhr unterhalten und dann eingestellt. Um 12 Uhr läßt man 0,03 Meter frische Soole in die Siedepfanne einfließen, um das Salz abzukühlen, welches dann um 2 Uhr herausgezogen wird, so daß man um 3 Uhr die neue Operation beginnen kann. Bei diesem Betrieb wird täglich ein Volum Soole verdampft, welches 0,1 Meter Höhe in der Pfanne einnimmt.

Die steinernen Dampfpfannen füllt man nur zu 0,1 Meter Höhe an, weil sie bei stärkerem Flüssigkeitsdruck leicht rinnen würden. Das Salz wird aus denselben alle 48 Stunden herausgenommen.

Man producirt bei dieser Einrichtung jährlich in 300 Arbeitstagen durch

Verdunstung in der Hauptpfanne	1417800	Kilogramm
und in den beiden Dampfpfannen	163200	„
zusammen also	1581000	Kilogramm

Salz von mittlerem Korn bei einer Temperatur von 97° C. in der Hauptpfanne und etwa 78° C. in den Dampfpfannen. In der Hauptpfanne werden also jährlich in 300 Arbeitstagen für jeden Quadratmeter Bodenfläche 17290 Kilogramm oder täglich $57\frac{6}{10}$ Kilogramm Kochsalz dargestellt.

Auf der bayerischen Saline zu Frauenreith bei Berchtesgaden, wo gesättigte Sinkwerkssoole zu feinkörnigem Salz versotten wird, sind Pfannen von 3000 bayerischen Quadratfuß oder ungefähr 256 Quadratmeter Bodenfläche mit freiem Feuerraum ohne Circulation im Gebrauch, denen noch je eine durch die abziehende Feuerluft geheizte Vorwärmpfanne von 1900 Quadratfuß oder ungefähr 162 Quadratmeter beigesellt ist, in welcher die Soole bis zum Sieden erwärmt wird. Man producirt mit einem solchen System täglich etwa 640 bayerische Centner oder 35840 Kilogramm Salz, welches, wenn man nur die Bodenfläche der Hauptpfanne in Rechnung zieht, 140 Kilogramm, und wenn man auch die Bodenfläche der Vorwärmpfanne mit berechnet, $85\frac{4}{5}$ Kilogramm für jeden Quadratmeter ausmacht. Selbst nach dieser zweiten Berechnungsart ist die Production von Salz

für eine gewisse Pfannenfläche weit größer, als bei den Pfannen mit Circulirherd.

Die vorstehenden Beispiele werden genügen, um den Gang und die Resultate der Arbeit bei der Verdampfung der Salzsoolen zu beurtheilen und wir wollen deshalb jetzt zur weiteren Behandlung des herausgeschlagenen Salzes übergehen.

Zunächst ist es erforderlich, die anhängende Mutterlauge abtropfen zu lassen, wobei dieselbe in die Pfanne zurückgeleitet wird. Je nach ihrer Zusammensetzung muß mehr oder weniger Sorgfalt auf deren Entfernung verwendet werden, die namentlich dann möglichst vollständig zu bewirken ist, wenn zerfließliche Salze wie Chlorcalcium oder Chlormagnesium, durch welche das Salz auch nach der Trocknung wiederum feucht werden würde, vorhanden sind.

Bei reinen Soolen genügt es, die Mutterlauge abtropfen zu lassen, welches auf besonderen neben den Pfannen angebrachten Bühnen oder in Spitzkörben, oder auch auf dem Brodemfang geschieht; bei unreinen Soolen ist eine Auswaschung mit heißer Siedesoole sehr zu empfehlen. Zu diesem Zwecke häuft man das Salz auf einer schwach gegen die Pfanne geneigten hölzernen Bühne, welche die Verlängerung des Pfannenbordes bildet aber von demselben durch eine Schiebethür abgeschlossen ist, auf und tränkt es je nach Bedürfniß einmal oder mehrmals mit Siedesoole, die man, nachdem sie die Mutterlauge aufgenommen hat, in die Pfanne ablaufen läßt. Das so behandelte Salz wird, sobald ein neuer Auszug aus der Pfanne vorgenommen werden soll, auf eine Tropfbühne gebracht, auf welcher es längere Zeit liegen bleibt. Die von derselben abfließende Soole kommt ebenfalls in die Pfanne. Dieses Verfahren ist besonders von Nutzen, wenn die Soole organische Substanz enthält, durch deren Anhäufung in der Mutterlauge das Salz alsbald eine gelbe Farbe annimmt, welche auf die beschriebene Weise beseitigt werden kann.

Nachdem die Mutterlauge möglichst vollständig abgetropft ist, bringt man das Salz in die Trockenanstalten, oder auch direct in die Magazine.

Durch die Bildung von Salzschlamm, Hungerstein, Salzstein und Mutterlauge findet bei der Verdampfung der Salzsoolen ein bedeutender Salzverlust statt, welcher noch vermehrt wird durch den Salzgehalt des Brodem, und durch mechanische Verluste, wie Verspritzen von Soole, Lecke der Pfannen u. s. w.

Dieser Siedeverlust beträgt bei einem Salzgehalt der Siedesoole von

21,579	Pfund	im	Kubikfuß,	6,745	Proc.	vom	Rohsalz	in	Artern
20,772	„	„	„	9,773	„	„	„	„	Kösen
18,930	„	„	„	12,597	„	„	„	„	Schönebeck
17,255	„	„	„	12,431	„	„	„	„	Dürrenberg
14,464	„	„	„	14,361	„	„	„	„	Halle
13,352	„	„	„	13,804	„	„	„	„	Staßfurt.

Die große Verschiedenheit des Siedeverlustes hängt von der Stärke und Zusammensetzung der Salzsoolen und von der Art des Betriebs ab. Je stärker die Soole ist, um so geringer sind die der Verdampfungszeit proportionalen Verluste durch den Brodem, durch Lecke u. s. w. Je unreiner die Soole ist, um so mehr Mutterlauge muß man abschaffen, um ein Salz von gleicher Reinheit zu erzielen.

Die Menge des Salzsteins, welche sich bildet, hängt von der Art der Heizung und der Verdampfung ab. Die Beschaffenheit der Soole scheint aber auch in einer bis jetzt noch unbekannten Weise darauf einzuwirken, da man die Beobachtung gemacht haben will, daß Soolen von fast gleicher Zusammensetzung bei gleichem Betriebsverfahren dennoch an verschiedenen Orten sehr verschiedene Mengen von Pfannenstein absetzen.

Zur Beurtheilung dieser Verhältnisse mögen folgende Beispiele dienen.

Auf der Saline Schönebeck erhielt man aus drei Werken, durch welche zusammen 2700 Kubikfuß Siedesoole von 19,10 Pfund Salzgehalt oder von 24,376 Proc. verdampft wurden:

11 Lasten 3 Tonnen weißes Salz
1 Tonne 156 Pfund gelbes Salz
443 Pfund Salzschlamm
369 Pfund Hungerstein
331 Pfund Salzstein
33 Kubikfuß Mutterlauge,

oder für jede 1000 Kubikfuß Soole:

16583,7 Pfund Salz
164,1 „ Salzschlamm
136,6 „ Hungerstein
122,6 „ Salzstein
12,2 Kubikfuß Mutterlauge.

Die vorstehenden Quantitäten sind in preußischem Maß und Gewicht ausgedrückt, während sich die nachfolgenden Angaben auf würtembergisches Maß und Gewicht beziehen.

Auf der Saline Friedrichshall lieferte 1 Werk von 77 Tagen aus 16650 Kubikfuß gesättigter Soole:

100 Kubikfuß Mutterlauge und
248370 Pfund Salz,

oder für jede 1000 Kubikfuß Soole:

14917 Pfund Salz und
6 Kubikfuß Mutterlauge.

Auf der Saline Clemenshall, wo die Soole mit Zusatz von Alaun gestört wurde, lieferten in einem Jahresbetrieb 780000 Kubikfuß Soole:

800 Centner Pfannenstein und
4000 Kubikfuß Mutterlauge,

oder für jede 1000 Kubikfuß Soole:

1,03 Centner Pfannenstein und
5,1 Kubikfuß Mutterlauge.

Auf der Saline Schwenningen lieferte 1 Werk von 30 Tagen aus 18580 Kubikfuß Soole:

2720 Centner Salz,
32 Centner Pfannenstein,
375 Kubikfuß Mutterlauge,

oder für jede 1000 Kubikfuß Soole:

146,3 Centner Salz
1,72 „ Pfannenstein
20,2 Kubikfuß Mutterlauge.

Auf der Saline Rottenmünster lieferte 1 Werk von 28 Tagen aus 15680 Kubikfuß Soole:

250940 Pfund Salz
30 Centner Pfannenstein
250 Kubikfuß Mutterlauge,

oder für jede 1000 Kubikfuß Soole:

16004 Pfund Salz
1,91 Centner Pfannenstein
16 Kubikfuß Mutterlauge.

Auf der Saline schwäbisch Hall, welche sehr reine, aus gefördertem Steinsalz bereitete Soole verarbeitet, bilden sich nur wenige Centner Pfannenstein jährlich, so daß derselbe erst nach mehrjährigem Betrieb aus den Pfannen entfernt zu werden braucht.

Wir gehen nun zum Trocknen des Salzes über.

ε. Trocknung des Kochsalzes.

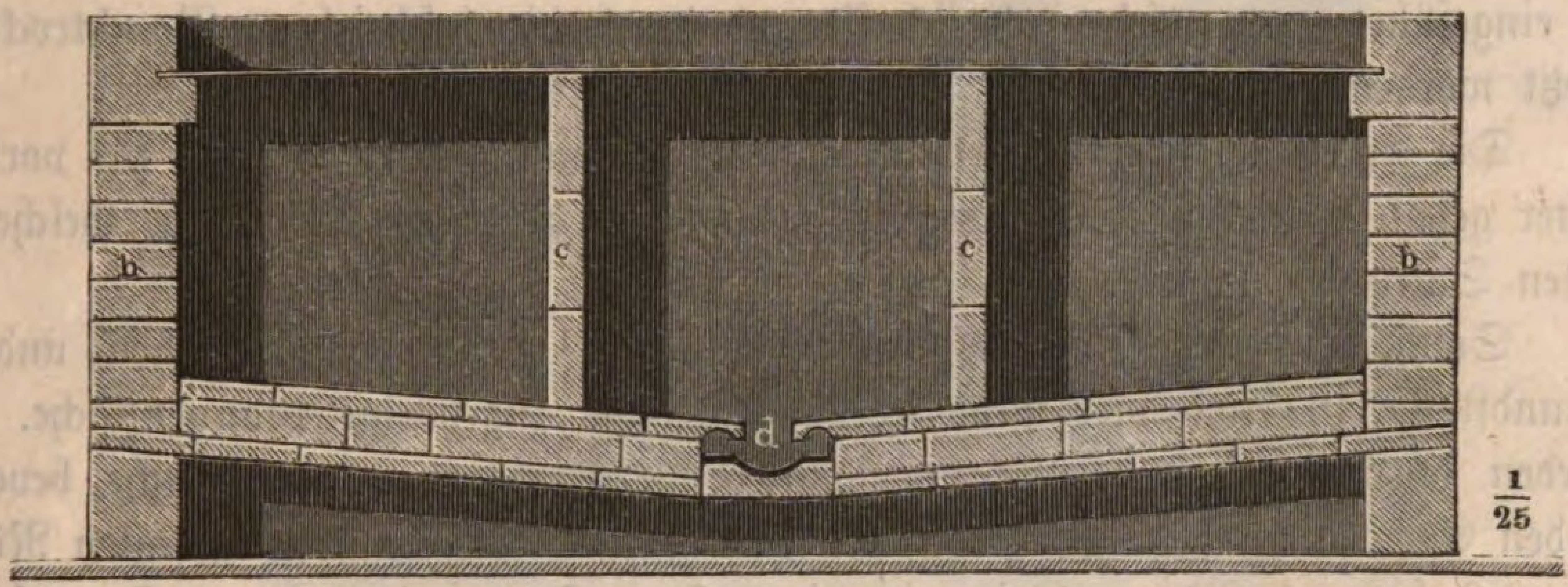
In manchen Gegenden wird sehr geringe, in anderen sehr große Sorgfalt auf das Trocknen des Kochsalzes verwendet. Alles Meersalz, sowie auch dasjenige, welches aus Salzseen gewonnen wird, läßt man nur an der Luft oder durch Ablagern in den Magazinen trocknen. Auf den englischen Salinen wird auch das durch Siedereibetrieb gewonnene Salz nur lufttrocken gemacht, indem man es nach dem Abtropfen der Mutterlauge noch einige Zeit auf Bühnen im warmen Raum zwischen je zwei Pfannen liegen läßt. Durch dies Verfahren wird erheblich an Kosten erspart. Dessenungeachtet konnte es in den meisten anderen Ländern, wo man an den Gebrauch eines vollkommen trocknen Salzes gewöhnt ist, nicht eingeführt werden. Das Salz wird dort in der Regel durch Erwärmung getrocknet, wobei entweder der Rauch oder der Dampf, welcher von den Siedepfannen abzieht, oder besonderes Feuer zur Heizung der Trockenanstalten dient. Auch heiße Luft, welche man durch das Salz streichen läßt, wird auf vielen Salinen zur Trocknung desselben angewendet.

In Fig. 35 und 36 stellt *o* eine Trockenanstalt dar, die durch den aus dem Circulirherd der Siedepfanne abziehenden Rauch geheizt wird, und Fig. 39 zeigt den Querschnitt dieser Einrichtung im Maßstabe von $^1/_{25}$. Der Rauch steigt durch die gemauerten Canäle *n* (Fig. 35 und 36) in die über der Pfanne befindliche Etage des Siedehauses und circulirt daselbst unter den Schieferplatten *a* (Fig. 39), auf denen das Salz ausgebreitet wird. Dieselben ruhen auf den Seitenmauern *b* und auf den inneren Mauern *c*, durch welche der Trockenherd seiner ganzen

Länge nach in drei Abtheilungen getheilt wird, in denen der Rauch circulirt ehe er in den Schornstein abzieht.

Die Feuchtigkeit, welche sich aus demselben condensirt, sammelt sich in der eisernen geneigt liegenden Rinne *d* an und fließt durch dieselbe ab.

Fig. 39.



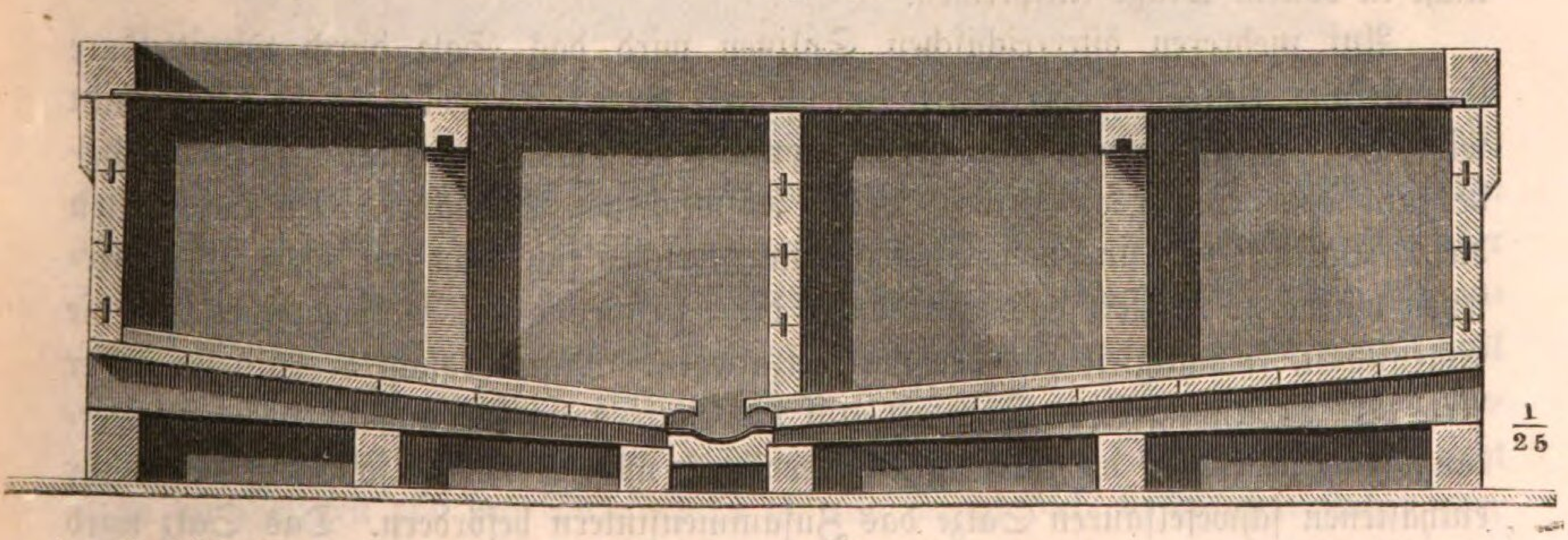
Die Fläche der Trockenplatten muß mindestens zwei Drittheile der Pfannenfläche betragen. Sie ist auf den meisten Salinen erheblich größer. Anstatt des Schiefers gebraucht man häufig Eisenblech oder Gußeisen zur Anfertigung der Trockenplatten. Das Eisen hat aber den Nachtheil, daß es in Temperaturen unter 150° C. von feuchtem Kochsalz leicht angegriffen wird und dasselbe gelb färbt. Deshalb überzieht man auf einigen Salinen die Eisenplatten mit einem Brei von Salzschlamm und Mutterlauge, der bei starker Hitze fest aufgebrannt wird, oder man belegt sie mit dünnen Platten aus gebranntem Thon.

Das Salz wird in einer etwa 0,1 Meter dicken Schicht ausgebreitet, und alle 3 bis 4 Stunden gewendet. Die zur Trocknung erforderliche Zeit hängt von der Temperatur und vom Wassergehalt und Korn des Salzes ab. Sie beträgt in der Regel 24 Stunden.

In derselben Weise wie den Rauch verwendet man auch den Dampf, welcher von den Siedepfannen abzieht, zur Heizung von Trockenplatten.

Fig. 40 giebt den Querschnitt einer solchen Einrichtung, wie dieselbe für die in den Figuren 35, 36 und 37 dargestellte Pfanne passen würde, in $^1/_{25}$ der wirklichen

Fig. 40.



Größe. Sie unterscheidet sich von der Rauchtrocknung dadurch, daß sie aus Holz construirt ist.

Durch Rauch wird eine höhere Temperatur der Trockenplatten erreicht, als durch Dampf. Die Dampftrocknung muß folglich größer sein, als die Rauchtrocknung, und es kann durch dieselbe kein ganz scharfes Trocknen erzielt werden. Sie wird deshalb wenig angewendet und ist auf mehreren Salinen, auf welchen sie eingeführt war, wieder abgeschafft und durch die beschriebene Rauchtrocknung ersetzt worden.

Die letztere wird in Beziehung auf die Benutzung der Wärme für vortheilhafter gehalten, als die Trocknung in besonderen geheizten Kammern, welche auf vielen Salinen üblich ist.

Solche Trockenkammern sind gewöhnlich $2^1/_2$ bis 3 Meter hoch und ihre Grundfläche ist etwa vier Mal so groß als die zugehörige Pfannenfläche. Sie werden durch die von den Pfannen abziehende Feuerluft geheizt, welche, bevor sie in den Schornstein gelangt, in gußeisernen durch die Kammern gelegten Röhren von 0,3 bis 0,5 Meter Weite circulirt. Das Salz bleibt etwa 8 Tage in den Kammern, entweder auf Horden ausgebreitet oder in Spitzkörben auf passenden Gerüsten aufgestellt. Die Temperatur steigt in diesen Trockenkammern auf 30 bis 35° C. Anstatt sie durch Heizröhren zu erwärmen, führt man auch zuweilen Luft in dieselben ein, welche durch Circulation in eisernen auf dem Herde der Siedepfannen befindlichen Röhren erhitzt wird.

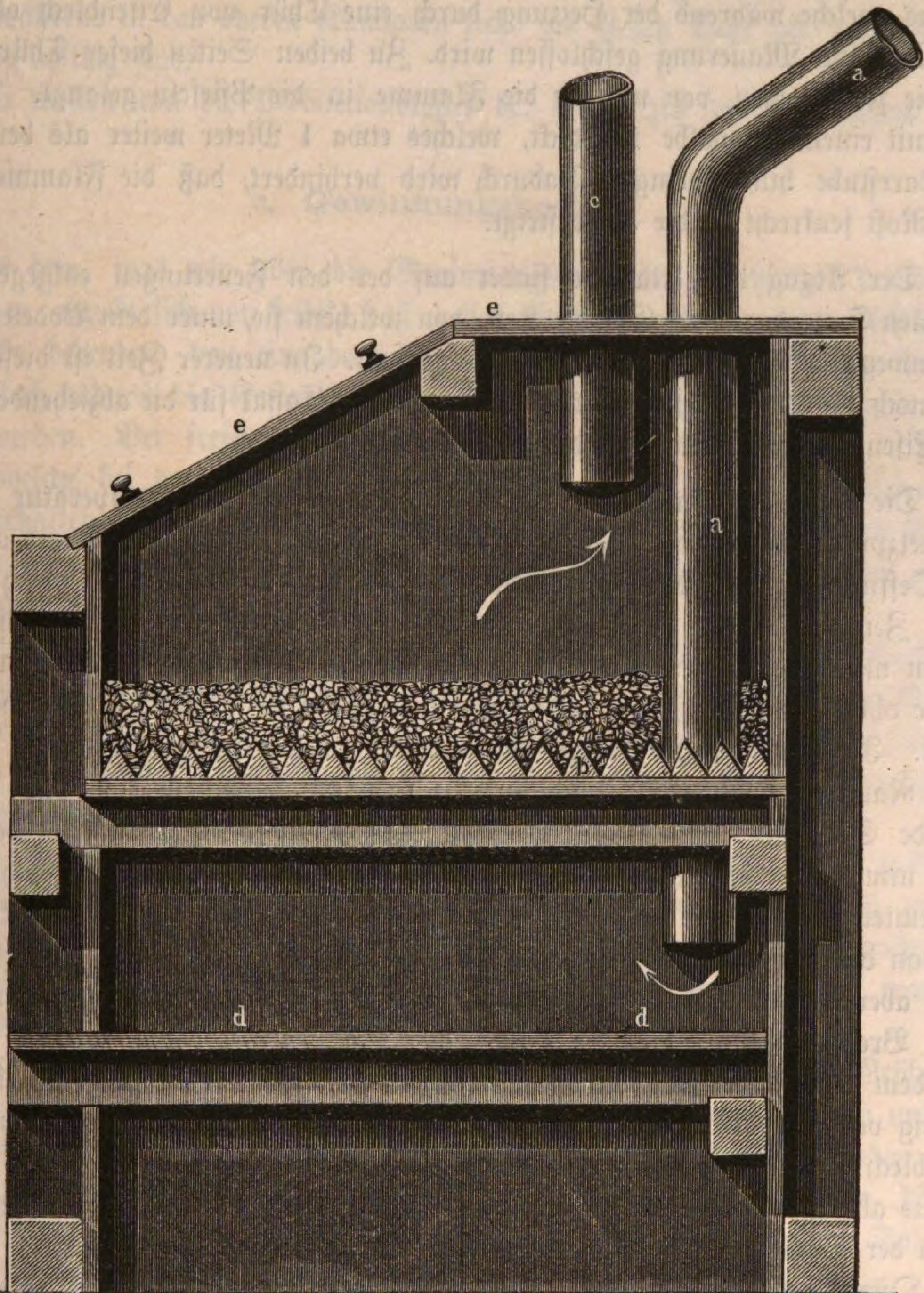
Auf demselben Princip beruht ein von Henschel vorgeschlagener Trockenapparat, bei welchem das Salz in einem hölzernen ganz geschlossenen Behälter von erhitzter Luft durchzogen wird. Fig. 41 stellt diese Einrichtung in $^1/_{25}$ der wirklichen Größe dar.

Die heiße Luft strömt durch die Röhre *a* in den Trockenbehälter ein, durchzieht das auf dem hölzernen Gitter *b* oder auf Horden etwa 0,15 Meter hoch aufgeschüttete Salz und entweicht mit dem aufgenommenen Wasserdampf durch das Rohr *c*, welches mit dem Schornstein in Verbindung steht. Unter den Horden befinden sich Bretter *d*, auf welchen das durchfallende Salz aufgesammelt wird. Der gut schließende Deckel *e* wird beim Eintragen und Herausnehmen des Salzes abgehoben. Ungeachtet diese Einrichtung auf richtige theoretische Voraussetzungen gegründet ist, so soll sie doch den Erwartungen, die man sich von ihr gemacht hat, nicht in vollem Maße entsprechen.

Auf mehreren österreichischen Salinen wird das Salz durch unmittelbare Einwirkung eines besonderen Flammenfeuers getrocknet, wobei es so stark erhitzt wird, daß es zusammensintert. Alles vorhandene Chlormagnesium zersetzt sich dabei mit dem Wasser in Bittererde und entweichende Salzsäure. Da die Soolen dieser Salinen frei sind von Chlorcalcium, welches sich nicht auf diese Weise zersetzen würde, so verliert das Salz durch die Zerstörung des Chlormagnesiums die Eigenschaft, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen. Man braucht deshalb bei dieser Art der Trocknung keine Sorgfalt auf die Entfernung der anhängenden Mutterlauge zu verwenden, die im Gegentheil dadurch nützlich wirken soll, daß die in ihr enthaltenen schwefelsauren Salze das Zusammensintern befördern. Das Salz wird vor dem Trocknen durch Einstampfen in Formen in zusammenhängende Massen

(sogenannte Stöcke) vereinigt, welche nach dem Trocknen durch Abschaben von Ruß und Flugasche gereinigt werden können. Ein solcher Salzstock, den man Fuder

Fig. 41.



oder Fuderstock nennt, wiegt 70 bis 80 Kilogramm. Die Formen sind von Holz, unten und oben offen, mit kreisförmiger Basis und bilden einen abgeschnittenen Kegel, der ungefähr 1,25 Meter Höhe und an der Basis 0,3 Meter, oben aber 0,15 Meter Durchmesser hat. Man stellt sie auf Brettern, durch welche die untere Oeffnung geschlossen wird, über einem neben der Pfanne befindlichen Canal auf, in den die Mutterlauge abtropft. Das Salz wird so fest in die Formen eingestampft, daß es keinen Eindruck vom Finger annimmt. Nach einiger Zeit zieht man die Formen von den Salzkörpern ab und bringt diese in die Darrstuben oder sogenannten Pfieseln ein. Diese Pfieseln sind massiv gemauerte, überwölbte Räume

von etwa 5 Meter Länge, 2,5 Meter Breite und 2 Meter Höhe, in denen eiserne Gestelle angebracht sind, um den Salzstöcken als Unterlage zu dienen. An einer der schmalen Seiten befindet sich die Oeffnung zum Eintragen und Austragen des Salzes, welche während der Heizung durch eine Thür von Eisenblech oder durch lose eingesetzte Mauerung geschlossen wird. Zu beiden Seiten dieser Thür befinden sich die Feuerungen, von welchen die Flamme in die Pfieseln gelangt. Dieselben sind mit einem Gewölbe überdeckt, welches etwa 1 Meter weiter als der Rost in die Darrstube hineinspringt. Dadurch wird verhindert, daß die Flamme sogleich vom Rost senkrecht in die Höhe steigt.

Der Abzug der Flamme findet auf der den Feuerungen entgegengesetzten schmalen Seite durch ein Gesenke statt, von welchem sie, unter dem Boden der Pfiesel hinwegziehend, nach dem Schornstein gelangt. In neuerer Zeit ist diese Einrichtung noch dadurch verbessert worden, daß man den Canal für die abziehende Flamme mit Eisenplatten bedeckt durch die Pfiesel geführt hat.

Die Feuerung dauert etwa 12 Stunden, wobei die Temperatur bis zum Schmelzpunkt des Bleies steigt. Darauf werden die Abzugscanäle und alle übrigen Oeffnungen für weitere zwölf Stunden vollständig geschlossen. Nach Verlauf dieser Zeit öffnet man die Thür, trägt das Salz aus und besetzt die Pfiesel von Neuem mit etwa 500 Wiener Centnern. Das gedörrte Salz wird entweder als Stöcke ohne Verpackung, oder zerschlagen und in Fässer gepackt, in den Handel gebracht. Im ersten Fall reinigt man dasselbe nicht; im zweiten Fall wird die durch Rauch und Flugasche beschmutzte Oberfläche abgeschabt und das dabei abfallende Salz als Viehsalz verbraucht. Die soeben beschriebene Art der Trocknung nimmt eine bedeutende Menge von Brennmaterial, nämlich ungefähr $^1/_9$ des gesammten Bedarfs der Salinen in Anspruch. Man hat deshalb die Benutzung des von den Siedepfannen abziehenden Rauches zur Heizung der Pfieseln eingeführt, aber es scheint, daß dadurch kein erheblicher Vortheil erzielt wird, weil dabei mehr Brennmaterial auf den Rosten der Pfannen verbrannt werden muß, als außerdem erforderlich sein würde. Bei diesem Verfahren bringt man in einer Entfernung von 0,3 bis 0,4 Meter über dem Boden der Pfieseln einen zweiten aus Eisenblech oder Gußeisen zusammengesetzten Boden an, und läßt den von der Pfanne abziehenden Rauch zwischen beide gelangen. Die oben angegebenen Dimensionen der Darrstuben werden beibehalten. Bei je einer großen Pfanne von etwa 300 Quadratmeter Bodenfläche werden 14 Darrstuben angebracht, die in zwei Reihen von je sieben übereinander stehen und von denen je zwei nebeneinander befindliche durch eine gemeinschaftliche lange Seitenwand getrennt sind. Die von der Siedepfanne abziehende Feuerluft heizt zunächst die sieben unteren Darrstuben, gelangt dann durch Canäle, welche in den Umfassungsmauern angebracht sind, nach den oberen und zieht nach deren Heizung in den Schornstein ab. Die Darrstuben sind oben mit Oeffnungen versehen, durch welche der Wasserdampf und die von der Zersetzung des Chlormagnesiums herstammende Salzsäure entweicht.

In diesen sogenannten Canaldarren ist die Temperatur weit niedriger als in den durch directes Feuer geheizten Pfieseln und kann nicht bedeutend über 100° C. gesteigert werden. Die Salzstöcke, welche in denselben getrocknet werden

sollen, müssen deshalb kleiner angefertigt werden, um bis in ihr Inneres den nöthigen Hitzegrad zu erhalten. Man giebt denselben ein Gewicht von nur 15 bis 20 Kilogramm und nennt sie zur Unterscheidung von den großen Salzstöcken Fuderle oder Stöckerle. In den Darrstuben der unteren Etage müssen sie drei Tage bleiben, während in den oberen Kammern sechs bis sieben Tage zur vollständigen Trocknung nöthig sind.

Wir wollen nun die Productionskosten des Kochsalzes ins Auge fassen.

c. Gewinnungskosten.

Aus dem, was wir über die Gewinnungsarten des Kochsalzes kennen gelernt haben, ergiebt sich von selbst, daß dessen Productionskosten an verschiedenen Orten sehr bedeutend von einander abweichen müssen. Die Differenzen sind oft so groß, daß dadurch die Kosten des Transports zwischen diesen Orten weit überstiegen werden. Bei freiem Salzhandel würden daher viele Salinen eingehen müssen, welche bei dem jetzt bestehenden Monopol durch die Staatsbehörden im Betrieb erhalten werden weil der Verkaufspreis den Selbstkostenpreis des Salzes immer so bedeutend übersteigt, daß dessen möglichst billige Beschaffung gegen andere Rücksichten hintangesetzt werden kann.

Wir wollen nun in Folgendem einige Notizen in Betreff der Productionskosten geben, welche zur Beurtheilung der darauf einwirkenden Umstände dienen können.

Steppensalz und zu Tage anstehendes Steinsalz läßt sich mit dem geringsten Aufwand von Kosten gewinnen, da es nur aufgesammelt oder losgebrochen zu werden braucht.

Die bergmännische Gewinnung des Steinsalzes erfordert einen größeren Kostenaufwand, der aber immer noch so unbedeutend ist, daß dieses Salz zu den allerbilligsten Producten gehört. Die Gewinungskosten werden durch die mehr oder minder günstigen bergbaulichen Verhältnisse bedingt. Sie betragen auf manchen Werken nicht mehr als 0,4 Franken für 100 Klgr.

Auch die Erzeugungskosten des Meersalzes sind sehr gering. Die Größe der Anlage und des Betriebs ist aber von bedeutendem Einfluß auf dieselben und bedingt große Verschiedenheiten, wie wir an folgenden Beispielen sehen werden.

Der österreichische Staat zahlt den Besitzern der kleinen Salinen in Istrien, welche wir oben beschrieben haben, für je 110 Wiener Pfund weißes Salz 32 Kreuzer, halbweißes Salz 28 Kreuzer und graues Salz 20 Kreuzer Münze, oder für je 100 Kilogramm weißes Salz ungefähr 2,16 Franken.

Dagegen bezieht der italienische Staat, welcher seine sehr großen Meersalinen auf der Insel Sardinien einer Actiengesellschaft zum Betriebe übergeben hat, vertragsmäßig von dieser Gesellschaft das Salz zum Preise von 0,6 Franken für 100 Kilogramm. Oesterreich bezahlt also mehr als das Dreifache für dasselbe Gewicht Salz und dennoch beklagen sich die Salinenbesitzer in Istrien, während die Actien der sardinischen Salzgesellschaft eine sehr hohe Rente abwerfen, wobei allerdings bemerkt werden muß, daß diese Gesellschaft große Quantitäten Salz ins Ausland zu dem höheren Preise von 1,2 Franken für 100 Kilogramm verkauft.

Dies Verhältniß kann nicht überraschen, wenn man daran denkt, daß die ganze Jahresproduction der kleinen Saline Istriens, welche wir beschrieben haben, nur 25,000 Kilogramm oder ungefähr 400 Zentner beträgt, so daß der ganze Erlös einer solchen Saline wenig über 200 Gulden ausmacht.

Noch größere Unterschiede finden bei den Productionskosten des Kochsalzes statt, welches durch Verdampfung von Soolen mit Anwendung von Feuer dargestellt wird. Sie sind am geringsten bei den Soolen, welche in gesättigtem Zustande gewonnen werden und wachsen sehr bedeutend bei schwachen Soolen, die vor der Verdampfung durch Feuer auch noch gradirt werden müssen.

Zur Beurtheilung dieser Verhältnisse mögen folgende Beispiele dienen.

Auf den würtembergischen Salinen, welche gesättigte aus Bohrlöchern gewonnene Soole verarbeiten, betragen die Selbstkosten des Kochsalzes für einen Zollcentner von 50 Kilogramm ungefähr 25 Kreuzer oder 1,8 Franken für 100 Kilogr.

Unter diesen Kosten sind

1,016	Kreuzer für	Soole
11,535	„ „	Brennmaterial
5,033	„ „	Arbeitslohn
3,405	„ „	Zinsen.

Auf der Saline Schwäbischhall sind die Selbstkosten um 10 Kreuzer für einen Zollcentner oder um 0,72 Franken für 100 Kilogramm höher, weil daselbst die Soole aus zu Tage gefördertem Steinsalz bereitet wird.

Auf den verschiedenen Salinen der preußischen Provinz Sachsen betragen die Selbstkosten eines Zollcentners Kochsalz ohne die Verwaltungskosten

	Sgr.	Pf.		Sgr.	Pf.
für Rohsoole . . .	—	6	bis	—	9
„ Gradirung . .	—	9	„	1	3
„ Brennmaterial .	4	—	„	7	—
„ Arbeitslohn . .	1	6	„	2	—
„ Zinsen . . .	—	9	„	1	—
„ Unterhaltung .	1	6	„	2	—
Summa	9 Sgr.	— Pf.	bis	14 Sgr.	— Pf.

oder etwa 2,25 bis 3,5 Franken für 100 Kilogramm.

Auf der großherzoglich hessischen Saline Salzhausen, welche aus einer sehr schwachen Soole von 1,2 Proc. Salzgehalt die geringe Menge von 4000 bis 4500 Centner Kochsalz jährlich gewinnt und dabei 16 Arbeiter beschäftigt, deren Lohn allein schon 3000 Gulden jährlich ausmacht, betragen die Selbstkosten eines Zollcentners Kochsalz

für die Verwaltung		32	Kreuzer
„ den Betrieb, nämlich für:			
	1. Soolenförderung	10	„
	2. Gradirung	15	„
	3. Versiedung ohne Brennmaterial	14	„
	4. Feste Arbeiterbesoldung	20	„
	5. Brennmaterial	33	„
	6. Materialien	34	„
	7. Unterhaltung der Gebäude und Straßen, Lasten u. s. w.	11	„
	Summa 2 Gulden	49	Kreuzer

oder ungefähr 12 Franken für 100 Kilogramm.

Salinen mit so ungünstigen Verhältnissen werden ohne Zweifel nicht mehr lange fortbestehen.

Von großem Einfluß auf die Productionskosten des Salzes ist die Art der Verdampfung, wie aus folgender Berechnung hervorgeht. Die Kosten der Siedeanlagen belaufen sich in Preußen im Durchschnitt auf 100 Thaler für jeden Quadratmeter Pfannenfläche, womit jährlich durch Verdunstung 6245 Kilogramm grobkörniges, aber durch Versiedung 20900 Kilogramm feinkörniges Salz gewonnen werden können. Im ersten Fall ist also für jede 100 Kilogramm Salz, welche man jährlich darstellen will, ein Aufwand von $1^6/_{10}$ Thaler und im zweiten Fall von nur $^{48}/_{100}$ Thaler für Siedeanlagen erforderlich. Rechnet man 5 Proc. Zinsen und 5 Proc. Unterhaltungskosten der Anlage, so beträgt dies im ersten Fall 0,16 und im zweiten Fall nur 0,048 Thaler für jede 100 Kilogramm Salz.

Die Art der Verdampfung wirkt ferner dadurch auf die Erzeugungskosten des Kochsalzes ein, daß sie bedeutenden Einfluß auf den Brennmaterialverbrauch ausübt. Wir haben schon oben die Gründe erörtert, weshalb bei der Verdunstung erheblich mehr Brennmaterial aufgehen muß als bei der Versiedung. Resultate genauer, im Großen angestellter Versuche über dies Verhältniß sind nicht bekannt, und eine theoretische, auf die zur Vermittlung der Verdunstung erforderliche Luftmenge basirte Rechnung kann kein sicheres Anhalten über den wirklichen Mehrverbrauch an Brennmaterial bei der Verdunstung geben, weil nicht ermittelt ist, wie weit man sich in der Praxis dem theoretischen Minimum des Luftverbrauchs nähern kann. Wir müssen uns deshalb damit begnügen, auf diese Verhältnisse aufmerksam zu machen.

Das über den Brennmaterialverbrauch Bekannte reicht überhaupt nicht aus, um darauf ein vollkommen sicheres Urtheil über den Werth der verschiedenen Siedeeinrichtungen zu gründen. Schon der Umstand allein, daß man den Brennmaterialverbrauch auf das producirte Salz und nicht auf das verdampfte Wasser zu beziehen pflegt, macht ein solches Urtheil unmöglich, da aus stärkeren Soolen durch die Verdampfung gleich großer Wassermengen mehr Kochsalz abgeschieden wird als aus schwächeren. Ebenso stellt sich die Salzausbeute für eine gewisse Menge von verdampftem Wasser um so größer, je reiner die Soole ist und je weniger Siedeabfälle sie deshalb bildet. Wenn daher v. Alberti mittheilt, daß

man aus gleichprocentigen Soolen mit einer gleich großen Menge von Brennmaterial in Baiern 0,6305
„ Oesterreich 0,7152
„ Preußen 0,7372
„ Würtemberg 1,0000
Salz ausbringt, so sind diese Verhältnisse nicht allein durch die Verschiedenheit der Siedeeinrichtungen und des Betriebs, sondern auch theilweise durch die Beschaffenheit der Soolen bedingt.

Wir wollen nun noch einige Notizen über den Brennmaterialverbrauch auf verschiedenen Salinen beifügen, die als Anhaltspunkte dienen können.

Im Allgemeinen nimmt man an, daß mit einem Aufwand von einem Theil guter Steinkohle aus gesättigter Soole 2 bis $2^1/_8$ Theile Kochsalz gewonnen werden können. Auf den englischen Salinen erzeugt man indessen nur $1^3/_4$ Theile Salz mit einem Theil Steinkohlen. Auf den preußischen Salzwerken rechnet man auf 1000 Pfund Salz durchschnittlich einen Verbrauch von 28 bis 32 Kubikfuß Kiefernholz oder 9 bis 11 Kubikfuß Steinkohlen. Auf der Saline Traunstein, wo neben den Siedepfannen noch Vorwärmpfannen mit besonderer Feuerung vorhanden sind, verbraucht man aber auf 1000 preuß. Pfund Salz 20,2 Kubikfuß Kiefernholz für die Wärmpfanne und 24,6 Kubikfuß Kiefernholz für die Siedepfanne, also 44,8 Kubikfuß im Ganzen, woraus hervorgeht, daß diese Einrichtung sehr unvortheilhaft ist. Auf den Salinen der bayerischen Alpen rechnet man mit Einschluß des Darrens in den Pfieseln auf 100 Centner einen Verbrauch von 4 Klaftern Nadelholz bei 24procentiger Soole. Dies berechnet sich auf $33^1/_3$ preußische Kubikfuß Holz für 1000 preußische Pfund Salz und stimmt also mit dem oben für die preußischen Salinen angegebenen Verhältniß ziemlich nahe überein. Da sich nach der Mittheilung von Alberti der Holzverbrauch der bayerischen Salinen bedeutend ungünstiger stellen soll, so ist zu vermuthen, daß sich diese Mittheilung auf die Salinen Nordbayerns, welche gradirte Soole verarbeiten, bezieht. Der Holzverbrauch der österreichischen Salinen steht dem der bayerischen fast gleich. Zum Darren des Salzes in den Pfieseln verbraucht man auf 500 Wiener Centner Salz ungefähr 1 Wiener Klafter Fichtenholz.

d. Reinigung des Kochsalzes.

Das Kochsalz, welches durch die oben beschriebenen Verfahrungsweisen gewonnen wird, ist gewöhnlich ziemlich rein und enthält nur solche fremde Bestandtheile, die bei den meisten Anwendungen unschädlich sind. Es wird deshalb größtentheils ohne weitere Reinigung verbraucht. Nur Seesalz raffinirt man in einigen Ländern, besonders in Holland, England, Italien und Oesterreich in erheblichen Mengen.

Man löst es zu diesem Zwecke in Wasser oder besser in Meerwasser auf, läßt die gesättigte Lösung zur Abklärung längere Zeit ruhig stehen und scheidet aus derselben das Kochsalz durch Verdampfung, wie es oben beschrieben wurde, ab. Die fremden Salze bleiben in der Mutterlauge.

5. Verbrauch.

Das Kochsalz ist einer derjenigen Körper, welche nicht nur den wesentlichsten Einfluß auf die Verhältnisse des Menschengeschlechts ausüben, sondern auch geradezu für dessen Existenz unentbehrlich sind. Es geht nämlich in die Zusammensetzung des Blutes, welches $^4/_{1000}$ seines Gewichts Kochsalz enthält, als nothwendiger Bestandtheil ein. Wenn es gänzlich in den Nahrungsmitteln fehlt, so ist der Tod unausbleiblich. Es wird nicht nur zum Würzen der Speisen verwendet, sondern es dient auch zum Conserviren derselben. Fleisch, Fische, Vegetabilien, Butter u. s. w. werden durch Kochsalz gegen das Verderben geschützt, so daß sie lange Zeit aufbewahrt werden können. Durch die Entdeckung des Einsalzens (Einpöckelns) des Fleisches ist es leicht geworden, sich für lange Seereisen mit passenden Nahrungsmitteln zu versorgen. Dadurch wurde das Aufblühen der Schifffahrt, welche einen so außerordentlich großen Einfluß auf unsere Culturentwickelung ausgeübt hat, sehr begünstigt.

Eine große Menge von Kochsalz wird als Nahrungsmittel für das Vieh verwendet, indem man es dem Futter beimischt. Der vortreffliche Einfluß, den diese Beimengung auf das Gedeihen des Viehs ausübt, erklärt sich leicht daraus, daß die zur Ernährung erforderliche Menge von Kochsalz nicht immer im Futter enthalten ist. Auch für viele Pflanzen ist das Kochsalz eine nothwendige Bedingung des Lebens und es wird deshalb zum Düngen benutzt. In der chemischen Industrie verbraucht man sehr bedeutende Mengen desselben zur Darstellung von Salzsäure, von Chlor und Bleichsalzen, von Glaubersalz, Soda, Salmiak und von vielen anderen Producten. Das Kochsalz bildet mittelbar ein Material für die Darstellung der Seife und des Glases. Außerdem dient es in der Gerberei, zum Glasiren der Töpferwaaren, bei der Gewinnung des Silbers und Kupfers aus ihren Erzen, zur Darstellung von Kältemischungen bei der Bereitung der Erfrischungen und zu vielen anderen Zwecken, die wir nicht sämmtlich erwähnen können.

Die Nützlichkeit und Unentbehrlichkeit des Kochsalzes läßt sich nicht besser schildern, als es durch Bolley in folgendem Bilde geschehen ist, welches wir aus dessen im Jahre 1854 bei Brockhaus unter dem Titel „das Kochsalz" erschienenen Schrift entnehmen.

„Wir erwachen am Morgen: die Leibwäsche, die wir anlegen, verräth durch ihre Weiße die durch Kochsalz bewerkstelligte Chlorbleiche; der Schuh, nach dem wir greifen, bedurfte des Kochsalzes in der Hand des Gerbers; wir fassen in der Seife, womit wir uns zu waschen gedenken, ein umgewandeltes Stück Kochsalz an; das Wasserglas, das wir an den Mund setzen, birgt die Grundbestandtheile des Kochsalzes; der Kaffeelöffel ist aus rohem Erz unter Mithülfe des Kochsalzes zu dem blanken weißen Metall geworden, das die Welt so hoch schätzt; die kupferne Wasserkanne, die wir zur Bereitung unseres Thees gebrauchen, ist mit dem aus Soda, also mittelbar aus Kochsalz bereiteten Borax an verschiedenen Stellen zusammengelöthet; die Milch vor uns enthält Kochsalz; die Butter ist durch Kochsalz Monate lang wohlschmeckend erhalten; das Brot verräth unserem Gaumen, daß es mit Kochsalz vermischt ist. Wir greifen nach der Zeitung: das weiße Papier

bedurfte des oft erwähnten Kochsalzbestandtheils, des Chlors, um uns so wohl zu gefallen; die reinliche Brille, durch die wir sehen, ist theilweise ursprünglich Kochsalz gewesen. Es wird ein Besuch angemeldet, der Fremde ruft unsere arzneiwissenschaftliche Hülfe für seine Leiden an, wir sinnen über Mittel nach, beginnen zu schreiben, und unter zehn Heilmitteln werden wir von der Hälfte durch ihre Zusammensetzung oder die Art ihrer Herstellung an das Kochsalz erinnert.

Wer wäre im Stande, sich dieses dämonischen tausendgestaltigen Verfolgers auch nur einen Augenblick zu erwehren!"

Leider wird der Gebrauch dieses unentbehrlichen Körpers durch das in den meisten Staaten bestehende Salzmonopol, welches den Preis desselben direct oder indirect in exorbitanter Weise erhöht, zum größten Schaden der Bevölkerung außerordentlich beschränkt. Es ist zu wünschen, daß bald vernünftige Grundsätze Eingang finden, nach denen eine solche gemeinschädliche Besteuerung, deren Betrag ohne Nachtheil von entbehrlichen Luxusartikeln erhoben werden könnte, aufhört.

Um eine Idee von der Größe des Salzverbrauchs und dessen Zunahme zu geben, lassen wir die nachstehenden Zusammenstellungen folgen, und beginnen mit früheren Mittheilungen von Karsten in abgerundeten Zahlen.

Nach genanntem Autor producirte:	metrische Centner à 100 Kilogramm	
Portugal, Meersalz	2,500,000	2,500,000
Spanien, größten Theils Meersalz	3,000,000	3,000,000
Frankreich, Meersalz	3,250,000	3,750,000
„ Steinsalz und Siedesalz	500,000	
England, größten Theils Steinsalz und Siedesalz	5,000,000	5,000,000
Holland raffinirt nur	—	—
Belgien raffinirt nur	—	—
Skandinavien raffinirt nur	—	—
Oesterreich, Meersalz	225,000	2,715,000
„ Siedesalz	1,440,000	
„ Steinsalz	1,050,000	
Preußen, Siedesalz	850,000	850,000
Das übrige Deutschland, Steinsalz und Siedesalz	1,522,000	1,522,000
Die Schweiz, Siedesalz	115,000	115,000
Italien, Meersalz	2,162,000	2,474,000
„ Steinsalz	200,000	
„ Siedesalz	112,000	
Die Wallachei, Steinsalz	190,000	190,000
Griechenland, Meersalz	200,000	200,000
Rußland, Meersalz	2,035,000	3,654,000
„ Salz aus Salzseen, Steppensalz	437,000	
„ Steinsalz	132,000	
„ Siedesalz	1,050,000	
Gesammtproduction		25,970,000

Nach Payen werden jetzt in Frankreich jährlich ungefähr
4,938,420 metrische Centner Meersalz und
764,820 „ „ Steinsalz und Siedesalz, also im Ganzen
5,703,240 metrische Centner producirt.

Nach R. Wagner beträgt die jährliche Salzgewinnung von:

England	ungefähr	30,000,000	Centner
Rußland	„	9,000,000	„
Oesterreich	„	8,000,000	„
Frankreich	„	8,000,000	„
Italien	„	5,000,000	„
Portugal und Spanien	„	11,000,000	„
Preußen	„	2,500,000	„
Bayern	„	1,000,000	„
Würtemberg	„	700,000	„

In der österreichischen Monarchie wurden nach der Industriestatistik auf den 28 Aerarialwerken im Jahre 1858 die folgenden Quantitäten von Salz erzeugt:

Steinsalz	3,697,689 Centner
Sudsalz	2,535,126 „
Industriesalz	215,261 „
Seesalz	6,869 „
zusammen	6,454,945 Centner.
Dazu kommt die Production der im Besitz von Privatleuten befindlichen Seesalinen mit:	1,406,136 „
so daß die Gesammtproduction	7,861,081 Centner

betrug.

Der deutsche Zollverein producirte nach v. Viebahn:

4,614,000 Centner Kochsalz	und	257,778 Centner Steinsalz	im Jahr	1848
5,485,704 „ „	„	680,351 „ „	„ „	1857.

Im Jahre 1860 producirte der deutsche Zollverein nach der vom Centralbüreau desselben veröffentlichten Statistik

5,401,576	Centner	Kochsalz
145,832	„	schwarzes und gelbes Salz
369,839	„	Düngesalz
1,023,346	„	Steinsalz

6,940,593 Centner Salz im Werth von 6070314 Thalern.

6. Qualität.

Das Kochsalz, welches im Handel vorkommt, ist selten vollkommen trocken. Sein Wassergehalt beträgt in der Regel einige Procent, soll aber nicht über 6 Proc. steigen. Es ist, auch abgesehen vom Wasser, niemals chemisch rein.

Im Steinsalz von Wieliczka findet sich zuweilen Kohlenwasserstoffgas eingeschlossen. Solches Salz zerspringt beim Erhitzen und löst sich in Wasser unter Entwickelung von Gasblasen mit einem knisternden Geräusch auf, weshalb es Knistersalz genannt wird. Es enthält auch eine geringe Menge von Bitumen, nach welchem es beim Reiben ziemlich stark riecht. Bitumen oder Bergöl kommt an vielen Orten im Steinsalz vor. Auch Lösungen von Kochsalz und Chlormagnesium sind häufig in demselben eingeschlossen und füllen Höhlungen von verschiedener Größe aus. Die Kochsalzlösung ist ohne Nachtheil, da das durch sie befeuchtete Steinsalz nach der Zerkleinerung leicht an der Luft austrocknet, während es durch einen Gehalt von Chlormagnesium beständig feucht erhalten wird.

Sehr häufig ist das Steinsalz durch geringe Mengen von sehr fein vertheiltem Salzthon verunreinigt und nimmt dadurch gewöhnlich eine blaugraue, zuweilen aber auch, je nach der Farbe des Thons, eine gelbe, braune, röthlichbraune oder grünliche Färbung an. Diese Verunreinigung beträgt selten mehr als $^1/_{10}$ Proc.

Sie findet sich oft auf den Klüften und Spaltungsflächen und scheint durch Infiltration von Wasser oder Salzlösung mit geringem Thongehalt entstanden zu sein. Mehrere Steinsalzsorten enthalten Brom oder Jod in sehr geringer Menge. Borsaure Bittererde ist als Beimengung im Steinsalz zu Staßfurt aufgefunden worden. Häufig sind die schwefelsauren Salze der Kalkerde, Talkerde, des Kalis und des Natrons im Steinsalz enthalten, und auch Chlormagnesium und Chlorcalcium kommen oft in demselben vor. Zuweilen ist der Gehalt an fremden löslichen Salzen so groß, daß das Steinsalz dadurch zum Gebrauch als Nahrungsmittel untauglich wird. Solches Salz kommt z. B. in der mächtigen Ablagerung von Staßfurt vor. Es wird Martinsit genannt, und enthält in 100 Theilen:

87,35	Kochsalz
8,66	schwefelsaure Talkerde
0,84	Chlormagnesium
0,35	schwefelsaure Kalkerde
0,30	unlöslichen Rückstand, bestehend aus schwefelsaurer Kalkerde und borsaurer Magnesia
2,50	Wasser und Bitumen
100,00	

Man glaubt, daß im Martinsit 10 Aeq. Kochsalz mit 1 Aeq. schwefelsaurer Talkerde zu einer bestimmten Verbindung vereinigt sind, die also 90,73 Proc. Kochsalz und 9,27 Proc. schwefelsaure Talkerde enthalten würde.

Um einen Ueberblick über die hauptsächlichsten Verunreinigungen zu geben, welche im Steinsalz vorkommen, entnehmen wir aus Fr. v. Alberti's halurgischer Geologie folgende Zusammenstellung von Analysen:

	In 100 Theilen enthält das Steinsalz von				
	Vic in Frankreich	Djebel Melah in Algerien	Ouled Kebbal in Algerien faserig	Ouled Kebbal in Algerien unrein	Holston in Virginien
Chlornatrium	99,3	90,2	95,84	70,0	99,08
Chlorcalcium	—	—	0,90	1,6	Spur
Chlormagnesium	—	—	0,53	5,4	—
Schwefelsaures Natron . .	—	—	—	—	—
Schwefelsaure Talkerde . .	—	—	—	2,0	—
Schwefelsaure Kalkerde . .	0,5	2,8	—	10,4	—
Kohlensaure Kalkerde . . .	—	—	—	3,6	—
Kohlensaure Talkerde . . .	—	—	—	2,8	0,45
Thon	0,2	—	—	—	—
Eisenoxyd	—	—	—	1,2	—
Kieselerde	—	6,6	0,33	0,6	—
Wasser	—	0,4	2,40	2,4	0,47
	100,0	100,0	100,00	100,0	100,00

Fehling hat verschiedene Steinsalzsorten aus den Gruben von Schwäbisch-hall untersucht und theilt folgende Zusammensetzung derselben mit:

	100 Theile Steinsalz enthalten			
	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.	Nr. 4.
Chlornatrium	99,97	98,364	98,8156	98,9457
Chlorcalcium	—	—	0,0192	0,0203
Chlormagnesium	—	—	Spur	Spur
Schwefelsaures Natron	—	0,035	—	—
Schwefelsaure Kalkerde	0,02	0,549	0,1134	0,1600
Kohlensaure Kalkerde	—	0,516	0,1630	0,0700
Kohlensaure Bittererde	—	0,128	0,1540	0,1010
Thon mit Eisenoxyd	0,01	0,534	0,8050	0,5970
	100,00	100,126	100,0702	99,8940

Nr. 1 ist sehr reines, farbloses und durchsichtiges Steinsalz, welches eine fast klare Lösung giebt.

Nr 2 und 3 ist stellenweise schwach gefärbt und giebt eine trübe Lösung, die sich nur sehr langsam vollständig klärt.

Nr. 4 ist das gemahlene Steinsalz, wie es in den Handel gebracht wird. Es stellt ein graues Pulver dar, dessen Lösung sich ebenso, wie die Lösung von Nr. 2 und 3 verhält.

Das Steinsalz wird so wohl in Stücken, wie es der Bergbau liefert, als auch zu feinem Pulver gemahlen in den Handel gebracht.

Das Salz, welches aus den Salzseen gewonnen wird, ist immer durch eine geringe Menge von Gyps verunreinigt, und enthält außerdem, je nach der Zusammensetzung der Zuflüsse, durch welche die Seen gespeist werden, verschiedene fremde Salze.

Göbel hat das Kochsalz, welches der Eltonsee liefert, untersucht und fand in 100 Theilen:

96,59	Chlornatrium
0,04	Chlorkalium
0,13	Chlormagnesium
1,01	schwefelsaure Kalkerde
0,37	mechanisch beigemengte Verunreinigungen
1,87	Wasser
100,01	

Das Meersalz ist fast immer durch eine geringe Menge des Thones verunreinigt, mit welchem die Krystallisationsbeete, in denen es gewonnen wird, ausgeschlagen sind. Ferner enthält es schwefelsaure Kalkerde, schwefelsaure Talkerde und Chlormagnesium. Auch Spuren von Jodsalzen und Bromsalzen kommen zuweilen darin vor. Chlorcalcium findet sich dagegen niemals im Meersalz. Knapp theilt in seinem Lehrbuch der chemischen Technologie folgende Analysen von Meersalz mit:

	In 100 Theilen enthält das Meersalz von					
	St. Ubes in Portugal nach Berthier			Figueras nach Berthier	Lymington nach Henry	
	1. Sorte	2. Sorte	3. Sorte		1. Sorte	2. Sorte
Chlornatrium	95,19	89,19	80,09	91,14	98,80	93,70
Chlormagnesium	—	—	—	0,70	0,50	1,10
Schwefelsaure Talkerde	1,69	6,24	7,27	3,54	0,50	3,50
Schwefelsaure Kalkerde	0,56	0,81	3,57	0,33	0,10	1,50
Thon	—	0,20	0,20	—	0,10	0,20
Wasser	2,45	3,60	8,36	4,20	—	—
	99,89	100,04	99,49	99,91	100,00	100,00

Nach Analysen, welche Schrötter und J. Pohl mitgetheilt haben,

	enthalten 100 Theile Meersalz von			
	St. Felice bei Venedig		Trapani in Sicilien	
	feucht	trocken	feucht	trocken
Chlornatrium	95,91	98,45	96,35	98,44
Chlormagnesium	0,46	0,47	0,50	0,51
Schwefelsaures Natron	0,40	0,41	0,51	0,52
Schwefelsaure Kalkerde	0,49	0,50	0,45	0,46
Unlösliche Verunreinigung	0,16	0,17	0,07	0,07
Wasser	2,58	—	2,12	—
	100,00	100,00	100,00	100,00

Kali, Thonerde, Eisen, Mangan, Phosphorsäure, Kohlensäure, organische Substanz wurden in der Lösung des Salzes gesucht, aber nicht gefunden. Wenn man die nicht an Kalkerde gebundene Schwefelsäure der Talkerde anstatt dem Natron zutheilt, so bleibt immer noch ein geringer Gehalt von Chlormagnesium.

Das raffinirte Meersalz ist sehr rein. Es enthält außer einer unbedeutenden Menge von schwefelsaurer Kalkerde nur geringe Spuren von schwefelsaurer Talkerde und von Chlormagnesium.

Das Salz, welches aus Quellsoolen und aus Lösungen von Salzgebirge dargestellt wird, ist immer durch eine geringe Menge von schwefelsaurer Kalkerde verunreinigt. Soolen, welche in der Dammerde oder in moorigem Boden hervorquellen, geben — wenn sie nicht gereinigt werden — häufig ein durch organische Substanzen gelblich gefärbtes Salz. Diese Färbung wird auch manchmal durch einen Gehalt von Eisenoxyd verursacht, das entweder aus der Soole oder von den eisernen Siedepfannen und Trockenplatten herstammt. Ferner finden sich häufig geringe Mengen von kohlensaurer Kalkerde und kohlensaurer Bittererde, von Chlorkalium, Chlormagnesium und Chlorcalcium, von schwefelsauren Salzen, sowie auch Spuren von Bromsalzen und Jodsalzen. Das in Pfieseln gedörrte Salz enthält in der Regel Talkerde, welche durch Zersetzung von Chlormagnesium gebildet ist, und giebt deshalb eine trübe Lösung. Das Kochsalz wird um so unreiner, je länger man das Soggen fortsetzt, und je mehr sich also die fremden Salze in der Soole anhäufen.

Folgende durch Heine angestellten Analysen von zwei Salzsorten, die nach einander aus demselben Werk von gradirter Quellsoole in Schönebeck gewonnen wurden, bringen dies Verhältniß zur Anschauung.

	In 100 Theilen enthält das	
	weiße Salz vom ersten Ausschlag	gelbe Salz vom letzten Ausschlag
Chlornatrium	95,402	90,605
Chlormagnesium	0,080	1,812
Schwefelsaures Kali	0,414	1,731
Schwefelsaure Talkerde	0,471	1,352
Schwefelsaure Kalkerde	0,732	0,440
Wasser	2,901	4,060
	100,000	100,000

Der Gehalt an organischer Substanz, die das gelbe Salz färbt, ist unbestimmbar gering.

Wir fügen noch die Analysen einiger Kochsalzsorten bei, welche aus gesättigten, durch Auflösung von Salzgebirge gewonnenen Soolen dargestellt werden.

	Es enthalten 100 Theile Kochsalz von					
	Friedrichshall	Schwäbischhall	Schwenningen	Rheinfelden	Schweizerhall	Clemenshall
Chlornatrium	97,553	98,900	97,8010	98,642	98,376	96,714
Chlorcalcium	—	—	0,0857	0,040	0,119	—
Schwefelsaures Natron	0,009	0,005	—	—	—	0,081
Schwefelsauren Kalk	0,934	0,498	0,3031	0,318	0,505	1,176
Kohlensauren Kalk	0,016	0,005	0,0050	—	—	0,040
Wasser	1,488	0,602	1,8052	1,000	1,000	1,989
	100,000	100,010	100,0000	100,000	100,000	100,000

Im Salz der schweizerischen Salinen Rheinfelden und Schweizerhall wurde auch eine ganz geringe Spur von Chlormagnesium gefunden. Das erste ist von Bolley, das zweite von Hüttenschmid und das der würtembergischen Salinen von Fehling untersucht worden.

Außer den natürlichen kommen auch künstliche Verunreinigungen des Kochsalzes vor, welche von Verkäufern in betrügerischer Absicht beigemischt werden.

In den Gegenden, wo man das Salz nach dem Gewicht verkauft, wird es häufig befeuchtet. Andere Verfälschungen durch gemahlenen Gyps, Varecsoda oder unreines Kochsalz, welches bei der Salpeterfabrikation gewonnen wird, findet man

fast nur in Frankreich. Es ist noch zu erwähnen, daß das steuerfreie Kochsalz, welches in der Industrie Anwendung findet, häufig auf Anordnung der Staatsbehörden zum Gebrauch als Nahrungsmittel untauglich gemacht wird. Man setzt zu diesem Zwecke verschiedene Substanzen zu, deren Wahl von der Verwendung, die das Salz finden soll, abhängt. Das Viehsalz wird oft durch einen Zusatz von $^3/_4$ Proc. Eisenoxyd und $1^1/_2$ Proc. getrocknetem, fein gemahlenem Wermuthkraut oder durch einige Procent Steinkohlentheer oder gepulverter Kohle verunreinigt. Dem zu technischen Zwecken dienenden Salz setzt man ebenfalls zuweilen Kohle zu. Dieser Zusatz ist aber bei der Salzsäurefabrikation sehr nachtheilig, weil dadurch eine erhebliche Menge von Schwefelsäure zersetzt und die zu gewinnende Salzsäure durch schweflige Säure verunreinigt wird.

Das zur Darstellung von Salzsäure und schwefelsaurem Natron bestimmte Kochsalz wird am zweckmäßigsten durch schwefelsaures Natron selbst verunreinigt, wie es in der That in den meisten Ländern geschieht. Auch Salzsäure, die ebenfalls für diesen Zweck ohne Nachtheil ist, wird häufig angewendet. Eisenoxyd oder Braunstein, deren man sich zuweilen bedient, sind schädlich wenn das Salz zur Gewinnung von schwefelsaurem Natron dienen soll. Soll es dagegen zur Darstellung von Chlor verwendet werden, so sind diese Beimischungen ohne Nachtheil, abgesehen davon, daß das Eisenoxyd eine äquivalente Menge von Schwefelsäure unnütz in Anspruch nimmt.

Zur Verunreinigung des als Düngesalz dienenden Kochsalzes, sind Asche und Kohlenstaub die zweckmäßigsten Mittel.

Das Kochsalz eignet sich zu den meisten Anwendungen um so besser, je reiner es ist. Nur bei der Conservirung der Butter durch Einsalzen verhält es sich anders. Oerstedt hat die Resultate von Versuchen mitgetheilt, welche darüber in Kopenhagen gemacht worden sind. Butter, mit reinem Kochsalz gesalzen, hielt sich schlecht und wurde schon nach Verlauf eines Jahres ranzig. Sie hielt sich dagegen vortrefflich, wenn dem zum Einsalzen dienenden Kochsalz 2 Proc. Chlorcalcium oder Chlormagnesium — also zerfließliche Salze — zugesetzt wurden. Beim Zusatz von Chlorcalcium blieb die Butter vollkommen wohlschmeckend, während sie durch Chlormagnesium sehr bitter wurde. Die genannten Salze hatte man dem Kochsalz als concentrirte Lösungen beigemischt.

Beim Einpöckeln des Fleisches und der Fische leistet ein möglichst reines Kochsalz die besten Dienste. Dabei ist auch der Aggregatzustand von Wichtigkeit. Man hat die Erfahrung gemacht, daß zu diesem Zwecke das Salz, welches durch langsame Verdunstung von Soole mittelst Luft und Sonne in Form von großen, festen, schwer löslichen Krystallen gewonnen wird, am besten geeignet ist. Zu chemischen Processen ist das leichtlösliche feinkörnige Salz vorzuziehen.

Das Kochsalz, welches in der Industrie Anwendung findet, wird von den Consumenten in der Regel nur auf seinen Wassergehalt geprüft. Dies geschieht durch Trocknen einer fein gepulverten, gewogenen Probe im bedeckten Tiegel bei einer nicht bis zum Glühen gesteigerten Hitze.

Der Gypsgehalt des Kochsalzes läßt sich nach Lassaigne leicht bestimmen, indem man eine abgewogene Probe mit gesättigter Gypslösung auf einem Filter

so lange auswäscht, bis alles Kochsalz aufgelöst ist. Der im Filter zurückbleibende Gyps wird getrocknet und gewogen.

Die Gypslösung, welche zu dieser Probe dient, wird mit Gypspulver bereitet, das man längere Zeit bei 20° C. mit destillirtem Wasser unter häufigem Schütteln stehen läßt.

Das Kochsalz, welches als Nahrungsmittel verbraucht wird, soll weiß, luftbeständig und in Wasser vollkommen löslich sein. Beim Zusatz von Chlorbarium, welches schwefelsaure Salze anzeigt, und von kohlensaurem Natron, welches Kalkerde und Talkerde ausfällt, darf in seiner Lösung kein starker Niederschlag entstehen. Kochsalz, welches vollständig frei von diesen Verunreinigungen ist, kommt sehr selten im Handel vor. Dagegen darf man fordern, daß es nicht die geringste Menge von Metallen (Eisen oder Kupfer) enthält, und daß also Blutlaugensalz und Schwefelwasserstoff keine Niederschläge in seiner Lösung hervorbringen.

Auch von Jod soll das Kochsalz frei sein. Um es darauf zu prüfen, wird eine Probe in möglichst wenig Wasser gelöst und eine kleine Glasflasche zur Hälfte mit der Lösung angefüllt. Dann setzt man einige Tropfen Schwefelsäure zu und schließt die Flasche mit dem Glasstöpsel, wobei man einen mit Stärkekleister bestrichenen Papierstreifen so einklemmt, daß er beinahe bis an die Oberfläche der Flüssigkeit in der Flasche herabhängt. Wenn der Kleister bläulich gefärbt erscheint, nachdem man die Vorrichtung einige Zeit (am besten im Dunkeln) stehen gelassen hat, so ist Jod vorhanden.

Das Kochsalz wird in den meisten Ländern nach dem Gewicht, in einigen aber auch nach dem Maß verkauft. Wir geben deshalb die folgende Zusammenstellung, welche zeigt, wie das Gewicht eines gewissen Volums Kochsalz vom Aggregatzustand abhängt und wie unsicher die Werthbestimmung nach dem Maße ist.

Es wiegt ein preußischer Kubikfuß

festes Steinsalz	138,6 Pfund	
großkörniges Siedesalz . .	62	bis 65 Pfund
grobkörniges „ . .	42	„ 48 „
mittelkörniges „ . .	38	„ 41 „
feinkörniges scharfes Siedesalz	35	„ 38 „
feinkörniges mildes „	30	„ 33 „

wenn das Salz locker in das Maß eingeschüttet ist.

Das grobkörnige Siedesalz läßt sich ziemlich leicht bis auf ein Gewicht von 87 Pfund und das feinkörnige bis auf ein Gewicht von 81 Pfund für den Kubikfuß zusammenpressen.

7. Nebenproducte und Abfälle.

a. Nebenproducte bei der Steinsalzgewinnung.

Bis jetzt wurden nur aus dem großen Steinsalzlager von Staßfurt bei Magdeburg, wo schon seit langer Zeit eine Soole von 17,75% Gehalt zur Salzgewinnung diente, bedeutende Mengen von Nebenproducten gewonnen, welche eigentlich zum Hauptproduct geworden sind und größtentheils zur Darstellung von Chlorkalium verwendet werden. Jenes Lager, welches wir schon beim Vorkommen des Kochsalzes erwähnt haben, wurde im Jahre 1844 in einem bereits 1839 angefangenen Bohrloche entdeckt. Unmittelbar darüber hatte man eine 29 Fuß mächtige Schicht von blaugrauem Mergel mit Gyps, Fraueneis und mit Spuren von Steinsalz durchbohrt. Auf dieser lag strahliger, bläulich grauer Anhydrit von 148 Fuß Mächtigkeit und mit 21 Fuß Gyps bedeckt. Weiter oben wechselten Schichten von Gyps, rothem Sandstein, Thon, Kalkstein u. s. w. von verschiedener Dicke mit einander ab. Das Bohrloch wurde im Ganzen bis zur Tiefe von 1851 Fuß niedergebracht. Bei 826 Fuß traf man das Steinsalz und blieb 1025 Fuß ununterbrochen in demselben, ohne das Liegende zu erreichen. Man setzte die Bohrarbeit nicht weiter fort, weil dies bei der bereits festgestellten enormen Mächtigkeit des Salzes zwecklos gewesen wäre und weil man fürchtete, wasserreiche Schichten, die den beabsichtigten Bergbau gefährden würden, anzutreffen.

Die Soole, welche sich im Bohrloch ansammelte, enthielt

bei	62	Fuß	Tiefe	10	Procent	Salz
„	300	„	„	12,5	„	„
„	513	„	„	16,5	„	„
„	700	„	„	18,8	„	„
„	739	„	„	19,7	„	„
„	749	„	„	21,9	„	„
„	777	„	„	27,4	„	„

Man fand schon damals, daß der beim Verdampfen der letzten starken Soole bleibende Rückstand kein reines Kochsalz sei, daß vielmehr die Hälfte seines Gewichts aus fremden Salzen, hauptsächlich aus Chlormagnesium bestehe. In den größeren Tiefen nahm der Kochsalzgehalt der Soole noch mehr ab. Dieselbe enthielt 33,28% Rohsalz aber nur 7,15% Kochsalz, als das Bohrloch 963 Fuß niedergebracht war. Nachdem dann zwei im Jahre 1852 angefangene Förderschächte bis ins Steinsalz abgeteuft waren, fand sich, daß die obersten 160 Fuß des Lagers nicht aus reinem Kochsalz, daß sie vielmehr aus einem bitter schmeckendem, leicht zerfließlichem Gemenge mehrerer verschieden gefärbter Salze bestehen. Man gab diesen bunten Salzmassen den Namen Abraumsalz. Dieselben gehen mit zunehmender Tiefe bald in reines weißes Steinsalz über, welches als Nahrungsmittel vollkommen brauchbar ist. Häufig wird dasselbe von schwachen Gypsschnüren durchsetzt und ist in unmittelbarer Nähe derselben oft von bituminösen Substanzen dunkel gefärbt. Diese unreinen Partien lassen sich bei der Gewinnung leicht aussondern.

Das Abraumsalz enthält brennbare Gase, deren Ausströmung beim Loshauen häufig in den Gruben beobachtet wird. Wenn Stücke desselben unter Wasser gebracht werden, so hört man bei Entbindung von Gasblasen während der Auflösung ein knisterndes Geräusch, welches, durch Zersprengung der Salzmasse verursacht, eine Compression des Gases anzeigt. E. Reichardt hat dieses von ihm farblos und geruchlos gefundene Gas untersucht und dessen Zusammensetzung in seiner Schrift „Das Steinsalzbergwerk Staßfurt u. s. w." mitgetheilt.

Er fand in 100 Volumtheilen:

	I.	II.
Sumpfgas (CH_2)	8,26	8,46
Wasserstoffgas . . .	2,48	3,07
Stickstoffgas	60,33	70,77
Sauerstoffgas . . .	28,93	17,70
	100,00	100,00

Nach vorstehenden Analysen, deren zweite Reichardt für die genauere erklärt, besteht das Gas aus Sumpfgas, Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft.

Im Abraumsalz und in dem darüber liegenden Anhydrit sind mehrere neue Mineralien entdeckt worden.

Eines derselben heißt Martinsit. Es besteht aus 10 Aeq. Chlornatrium und 1 Aeq. schwefelsaurer Talkerde.

Ein anderes dieser Mineralien, welches in den unteren Lagen des Anhydrits vorkommt, ist von Rammelsberg Tachhydrit benannt worden, weil es sehr leicht zerfließt. Es bildet rundliche durchscheinende bis durchsichtige Massen von gelber Farbe, die deutlich nach zwei Richtungen spaltbar sind.

In 100 Theilen desselben wurde gefunden:

		berechnet
Calcium	7,46	7,79
Magnesium . . .	9,51	9,29
Chlor	40,34	41,16
Wasser (Verlust)	42,69	41,76
	100,00	100,00

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel: $CaCl + 2\,MgCl + 12\,HO$.

In den oberen, dem Anhydrit zunächst liegenden Schichten des Abraumsalzes kommt ziemlich häufig als Knoten und Knollen von verschiedener Größe das von G. Rose Staßfurtit benannte Mineral vor, welches sich nur durch seinen Wassergehalt vom Boracit chemisch unterscheidet. Nach W. Heintz und nach H. Ludwig ist seine Formel:

$$2\,(3\,MgO, 4\,BO_3) + MgCl, HO.$$

Der Staßfurtit ist frisch ganz weiß, wird aber an der Luft etwas dunkel. Unter dem Mikroskop zeigt er sich als ein Aggregat von prismatischen seidenglän-

zenden Krystallen. Er ist in der Regel mit zerfließlichen Salzen, besonders mit Chlormagnesium durchdrungen und zieht deshalb Feuchtigkeit aus der Luft an. Nach Karsten hat er 2,9134 specifisches Gewicht, eine Härte zwischen 4 und 5 und enthält in 100 Theilen:

29,48 Talkerde,
69,49 Borsäure,
1,03 kohlensaures Eisenoxydul mit Spuren von kohlensaurem Manganoxydul und von Eisenoxydhydrat.

Die Hoffnung, dieses Mineral in genügenden Mengen zu finden, um es zur Fabrikation von Borax zu verwenden, hat sich bis jetzt noch nicht verwirklicht.

Das Abraumsalz enthält viel Steinsalz, geringe Mengen von Gyps oder Anhydrit und außerdem, als wesentliche Gemengtheile, die neu entdeckten Mineralien Carnallit und Kieserit, über welche wir der oben erwähnten Schrift Reichardt's folgende Mittheilungen entnehmen.

Der Carnallit, von H. Rose nach dem Bergrath v. Carnall benannt, kommt sowohl schön roth in verschiedenen Abstufungen bis zu rosa, als auch milchweiß gefärbt vor. Die rothe Farbe rührt von Eisenoxyd her, welches bei der Auflösung des Salzes in Wasser zuweilen als glimmerartige rothe Blättchen, — zuweilen als gewöhnliches Eisenoxydhydrat zurückbleibt. Das Mineral zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließt schnell. Oesten untersuchte rothen Carnallit und fand in 100 Theilen desselben:

	I.	II.
Chlormagnesium	31,46	30,51
Chlorkalium	24,27	24,27
Chlornatrium	5,10	4,55
Chlorcalcium	2,62	3,01
Schwefelsaure Kalkerde	0,84	1,26
Eisenoxyd	0,14	0,14
Wasser als Verlust . .	35,57	36,26
	100,00	100,00

Eisenoxyd und Chlornatrium zeigten sich eingemengt, da ersteres beim Lösen in Wasser als glimmerartige Blättchen zurückblieb und letzteres im angefeuchteten Mineral durch die Loupe besonders zu erkennen war. Rechnet man beide Körper, so wie auch das gewässerte Chlorcalcium und die schwefelsaure Kalkerde als unwesentliche Bestandtheile ab, so entspricht das übrig bleibende Chlorkalium, Chlormagnesium und Wasser der Formel: $KaCl + 2\,MgCl + 12\,HO$, also dem Doppelsalze, welches schon früher von Liebig aus Mutterlaugen der Saline Salzhausen bei starker Kälte und von Marcet aus Mutterlaugen von Meersalinen bei langsamem Abdampfen erhalten wurde. Siewert fand in 100 Theilen Carnallit von milchweißer Farbe:

Chlormagnesium	36,03	
Chlorkalium	27,41	
Chlornatrium	0,23	
Schwefelsaure Kalkerde	1,14	
Wasser	36,33	— 38,01
	101,14	

Auch dieses Resultat entspricht der vorstehenden Formel. Reichardt selbst untersuchte schön rosa gefärbten, durchsichtigen, sehr reinen Carnallit und fand in 100 Theilen desselben, ebenfalls mit obiger Formel übereinstimmend:

			berechnet
Magnesium	8,588	8,588	8,884
Natrium	2,359	= K : 13,441	14,068
Kalium	9,458		
Chlor	38,459	38,459	38,234
Wasser (durch Verlust)	41,136	39,512	38,814
	100,000	100,000	100,000

Der Kieserit, von Reichardt nach Dr. Kieser benannt, ist in der Regel weiß, kommt aber auch häufig durch eingemengtes Eisenoxyd roth gefärbt vor. Unter dem Mikroskop erscheint er als ein Aggregat von prismatischen Krystallen. Er ist in Wasser sehr schwer löslich, selbst bei Siedehitze. Nach dreitägiger Digestion bei 20° C. hatten 1000 Theile Wasser nur 2 Theile von dem Mineral aufgenommen. Bei der Auflösung des Abraumsalzes bleibt also der Kieserit zurück. Reichardt fand in 100 Theilen eines sehr reinen Kieserits:

		Sauerstoffverhältniß
Talkerde	21,664	1
Schwefelsäure	43,049	3,03
Wasser	34,560	3,60
Chlor	Spuren	
	99,273	

Nachdem das Chlormagnesium mit Alkohol ausgezogen war, ergab sich folgende Zusammensetzung des lufttrockenen Salzes.

		Sauerstoffverhältniß
Talkerde	21,198	1
Schwefelsäure	40,475	2,9
Wasser	36,666	
	98,339	

Nach längerem Trocknen des Kieserits bei 20° C. wurde durch Glühen sein Wassergehalt 30,333 bis 30,928% gefunden.

Das Resultat der Untersuchung entsprach also der Formel:

$MgO, SO_3 + 3 HO$, welche in 100 Theilen

23,291 Talkerde, 45,824 Schwefelsäure und 30,885 Wasser verlangt.

Später ist aber durch Heintz festgestellt worden, daß dem Kieserit die Formel: $MgO, SO_3 + HO$ zukommt. Hiernach unterscheidet er sich vom leicht löslichen Bittersalz ($MgO, SO_3 + HO + 6$ aq.) chemisch nur dadurch, daß ihm 6 Aeq. Krystallwasser fehlen. Dies war schon durch den Umstand wahrscheinlich, daß das Bittersalz beim Erhitzen bis etwa 150° C. seine 6 Aeq. Krystallwasser verliert, — das eine Aequivalent Constitutionswasser aber in der Temperatur von 200° C. noch zurückhält.

Um sich aufzulösen muß der Kieserit vorerst durch Aufnahme von Wasser in Bittersalz übergehen. Dies geschieht, wie wir oben gesehen haben, so schwer und langsam, daß das Mineral für die Technik bis jetzt als nicht in Wasser löslich betrachtet werden kann.

Die Hauptmasse des Abraumsalzes besteht aus einem durch organische oder bituminöse Substanzen bräunlich gefärbtem Gemenge von Steinsalz, Carnallit, Kieserit und Gyps in sehr verschiedenen Verhältnissen. Es bildet hauptsächlich die unteren Schichten und wechselt mit Lagen ab, die wesentlich aus Kieserit bestehen und die nach oben zu häufiger werden. Noch weiter oben treten anstatt des Kieserits Lager von Carnallit auf, welche wechselnde Mengen der anderen Mineralien enthalten. Die Salzschichten fallen nach Westen in einem Winkel von etwa 35° ein. Dies deutet eine muldenförmige Ablagerung an.

Sämmtliche Bestandtheile des Abraumsalzes finden sich auch in den Mutterlaugen der Meersalinen, aus denen man durch Verdampfung und Temperaturwechsel ähnliche Salzgemenge in derselben Reihenfolge gewinnen kann, welche das Abraumsalz zeigt. Hiernach muß man vermuthen, daß die Staßfurter Salzablagerung der Rückstand eines Meeres ist, aus welchem zuerst das reine Steinsalz und dann bei weiterer Verdampfung der Mutterlaugen das Abraumsalz ausgeschieden wurde.

Letzteres hat seit einigen Jahren als Material zur Gewinnung von Kalisalzen eine bedeutende, fortwährend wachsende, technische Wichtigkeit erlangt. Dr. Adolph Frank rief den darauf gegründeten Industriezweig ins Leben, indem er im Jahre 1860 die erste Chlorkaliumfabrik bei Staßfurt anlegte, welche sich so rasch entwickelte, daß sie schon jetzt jährlich über 200000 Centner Abraumsalz verarbeitet. Bald nachher haben auch Andere die Ausbeutung dieses neuen gewerblichen Feldes mit großer Thätigkeit unternommen, so daß im Jahre 1863 schon 14 Fabriken zum Theil im Betrieb, zum Theil noch im Bau begriffen waren. Dieselben liegen sämmtlich ganz nahe bei Staßfurt, einige auf preußischem, andere auf dem angrenzenden anhaltischem Gebiete, wo vor einigen Jahren ebenfalls ein Salzbergbau eröffnet wurde.

Das Material, welches diese Fabriken verarbeiten, wird denselben von der preußischen und der anhaltischen Salzwerksverwaltung käuflich überlassen und kostet jetzt nach Verdoppelung des früheren Preises $8\frac{1}{2}$ Sgr. für 100 Zollpfund oder 50 Kilogr. Man gewinnt schon jetzt täglich über 5000 Zoll-Centner Abraumsalz. Dasselbe enthält durchschnittlich 15% Chlorkalium und 8 bis 10% schwefelsaure Talkerde. Das Uebrige besteht größtentheils aus Kochsalz.

Selbstverständlich ist das Verhältniß der Mengen dieser verschiedenen Salze

sehr veränderlich. Die folgenden Analysen, welche auf Veranlassung der preußischen Salzwerksdirection ausgeführt wurden, machen dies anschaulich.

100 Theile eines roth gefärbten Salzes enthielten:

Schwefelsaures Kali	10,20
Chlorkalium	21,80
Chlornatrium	7,95
Chlormagnesium	29,53
Kohlensaure Talkerde, Borsäure	0,70
Sand	0,50
Wasser und Verlust	29,32
	100,00

Ein weiß und roth gefärbtes Salz ergab in 100 Theilen:

Schwefelsaures Kali	6,95
Schwefelsaures Natron	10,94
Schwefelsaure Talkerde	36,91
Chlormagnesium	21,25
Sand mit Spuren von Eisenoxyd, Thonerde und Borsäure	0,45
Wasser und Verlust	23,50
	100,00

In 100 Theilen gemischtem Salz wurde gefunden:

Schwefelsaures Kali	10,10
Chlorkalium	19,73
Chlornatrium	15,67
Chlormagnesium	27,70
Kohlensaure Talkerde	0,15
Sand mit Spuren von Eisenoxyd und Thonerde	1,50
Wasser und Verlust	25,15
	100,00

Wir müssen zu vorstehenden Analysen bemerken, daß nach gefälliger Mittheilung des Herrn Dr. Frank bei der Berechnung derselben die Schwefelsäure irrthümlich dem Kali zugetheilt wurde, während sie sämmtlich an Talkerde gebunden ist.

Anfangs stellte man aus dem Abraumsalz nur ein Handelsproduct dar, nämlich Chlorkalium mit einem Durchschnittsgehalt von 75% des reinen Salzes; jetzt gewinnt man außerdem Düngesalz mit einem Gehalt von 10 bis 20% Kalisalzen. In 100 Theilen einer guten Sorte Chlorkalium wurde von Dr. Frank gefunden:

86,14	Chlorkalium,
10,94	Chlornatrium,
0,26	schwefelsaure Talkerde,
0,45	unlösliche Körper,
4,29	Wasser.
102,08	

Es kommt auch Waare in den Handel, welche nur 60% Chlorkalium enthält. Der Verkaufspreis ist jetzt 4 Thaler für 100 Pfund Zollgewicht, bei einem garantirten Gehalte von 80% Chlorkalium. Die größte Menge des Products dient zur Darstellung von Kalisalpeter aus Natronsalpeter, zur Fabrikation von Alaun und von chlorsaurem Kali. Kleinere Mengen finden zur Darstellung von saurem schwefelsaurem Kali für die Kattundruckereien und als Arzneimittel Anwendung.

Specielle Mittheilungen über die Apparate und Operationen, welche zur Darstellung des Chlorkaliums dienen, können wir nicht machen, weil dieselben, wie es bei jedem neuen Industriezweig anfangs geschieht, noch geheim gehalten werden. Wir müssen uns deshalb auf die folgenden allgemeinen Andeutungen darüber beschränken.

Zuerst wird das Abraumsalz mit einer angemessenen Menge von Wasser ausgekocht, um alles Chlorkalium in möglichst concentrirte Lösung zu bringen, welche sich selbstverständlich mit Kochsalz und Chlormagnesium sättigt. Dabei bleibt fast alle schwefelsaure Talkerde (Kieserit) und ein großer Theil des Kochsalzes ungelöst. Diese beiden Körper bilden die Hauptmasse des Rückstandes, der außerdem 1 bis 2% Eisenoxyd nebst Thon oder Mergel und etwa 4% Kalisalz enthält. Er bleibt bis jetzt unbenutzt und wird im Freien verstürzt, wo sich schon kleine Berge desselben angehäuft haben.

Die Lösung läßt man abkühlen, wobei ein großer Theil des Chlorkaliums mit Kochsalz verunreinigt heraus krystallisirt. Darauf wird die zurückbleibende Mutterlauge verdampft, bis sie beim Sieden wieder mit Chlorkalium gesättigt ist und also beim Abkühlen eine neue Krystallisation des Salzes giebt. Nach nochmaliger Abdampfung liefert die Mutterlauge das Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium. Aus diesen unreinen Producten wird das Kochsalz und das Chlormagnesium durch Auswaschen mit kalter concentrirter Chlorkaliumlösung entfernt. Auf solche Weise kann man eine Waare herstellen, welche bis zu 95% Chlorkalium enthält. Da die Löslichkeit des Kochsalzes bei Temperaturerhöhungen nur sehr wenig zunimmt, so scheidet sich eine große Menge desselben während des Versiedens der Mutterlaugen aus und wird dabei aus den Pfannen gezogen. Es enthält bedeutende Quantitäten von Chlorkalium und Talkerdesalzen in veränderlichen Verhältnissen, wie folgende Analysen zeigen.

In 100 Theilen wurde gefunden:

	I.	II.
Chlorkalium	8,39	20,50
Chlornatrium	63,86	42,26
Chlormagnesium	6,10	7,66
Schwefelsaure Talkerde	20,82	19,55
Schwefelsaure Kalkerde	1,17	6,14
Unlösliche Bestandtheile	0,41	1,88
	100,75	97,99

Wenn der Kaligehalt der ausgesottenen Salze bedeutend ist, so werden sie zu dessen Gewinnung besonders behandelt; anderenfalls setzt man sie dem Abraumsalz bei dessen Auflösung zu.

Ohne Zweifel wird die Gewinnung des Chlorkaliums aus dem Abraumsalz bald mit der Fabrikation anderer chemischer Producte verbunden werden, und man denkt schon jetzt daran, die großen Quantitäten von schwefelsaurer Talkerde und Kochsalz, welche dabei abfallen, zur Darstellung von schwefelsaurem Natron zu benutzen.

Auch die Gewinnung von Brom steht in Aussicht, nachdem eine erhebliche Menge desselben in den Salzlösungen, welche in einigen Strecken des Bergwerks herabtropfen, gefunden worden ist.

Reichardt theilt die folgende von seinem Assistenten Korn ausgeführte Analyse einer solchen Salzlösung mit. Dieselbe hatte 1,338 specif. Gewicht bei 20° C. und enthielt in 100 Theilen:

Schwefelsaure Kalkerde	1,517
Schwefelsaure Talkerde	0,031
Chlorkalium	0,427
Chlornatrium	3,691
Chlormagnesium	24,370
Brommagnesium	0,581
Wasser (als Verlust)	69,383
	100,000.

Der Bromgehalt dieser Lösung beträgt also fast 1/2 Procent. Jod wurde nicht in derselben gefunden.

b. Nebenproducte bei der Meersalzgewinnung.

Auf den Meersalinen fallen sehr große Quantitäten von Mutterlaugen ab, in denen sich nutzbare Bestandtheile des Meerwassers, welche nur in sehr geringen Mengen darin vorkommen, angesammelt haben. Die Bedeutung dieser Ansammlung ist leicht zu ermessen, wenn man erwägt, daß bei der Verdunstung von Meerwasser zur Ausscheidung des Salzes eine geringe Erhöhung des specifischen Gewichts durch eine sehr große Verminderung des Volums bedingt wird.

Es geben nämlich 10000 CC. Meerwasser bei der Concentration

bis auf		25° Bé.	nur		935	CC.
„	„	30°	„	„	200	„
„	„	31°	„	„	50	„
„	„	34°	„	„	30	„

Der wesentlichste, aber fast werthlose Bestandtheil der Meeresmutterlaugen ist Chlormagnesium. Sodann enthalten diese Laugen bedeutende Quantitäten von Chlornatrium, Chlorkalium und schwefelsaurer Talkerde, nebst ziemlich erheblichen Mengen einer Bromverbindung.

Balard fand in der Mutterlauge französischer Salinen am Mittelmeer:

16,6	Procent	Chlormagnesium,
4,6	„	Chlornatrium,
2,4	„	schwefelsaure Talkerde.

Usiglio theilt folgende Zusammensetzung einer solchen bis zu 35° Bé. concentrirten Mutterlauge mit.

1000 Theile dieser Lauge enthielten:

114,48	schwefelsaure Talkerde,
195,31	Chlormagnesium,
32,96	Chlorkalium,
159,79	Chlornatrium,
20,39	Bromnatrium,
522,93	feste Bestandtheile.

Nach Otto, welcher annimmt, daß alles Kalium als schwefelsaures Salz vorhanden ist, enthalten 100 Theile Mutterlauge von Nordseewasser bei 1,2474 specifischem Gewicht:

3,5415	schwefelsaures Kali,
1,2384	schwefelsaure Talkerde,
5,8825	Chlornatrium,
16,7200	Chlormagnesium,
0,5891	Brommagnesium,
72,0285	Wasser.
100,0000.	

Auf den meisten Meersalinen bleiben die Mutterlaugen jetzt noch unbenutzt, obgleich Balard schon vor 15 Jahren ein sinnreiches Verfahren veröffentlicht hat, um bedeutende Mengen werthvoller Producte aus denselben zu gewinnen. Nach gefälligen Mittheilungen des Herrn Dr. Adolph Rose zu Schöningen ist es im Wesentlichen dasselbe Verfahren, welches vom verstorbenen Commerzienrath Herrmann schon im Anfang dieses Jahrhunderts mit großer Intelligenz und Ausdauer zur Benutzung der Mutterlaugen der Saline Schönebeck eingeführt wurde. Zur Erreichung des vorstehenden Zweckes ist es nöthig, die vorhandene Schwefelsäure möglichst vollständig mit Natron zu verbinden und dann das schwefelsaure Natron, das Chlornatrium und das Chlorkalium von einander und vom werthlosen Chlormagnesium getrennt zu gewinnen.

Das hierzu führende Verfahren ist auf eine schon vor längerer Zeit gemachte Beobachtung gegründet, nach welcher sich in Lösungen von Salzgemengen bei Temperaturerniedrigung oder bei Wasserverlust die Basen und Säuren unabhängig von chemischer Verwandtschaft, dem jedesmaligen Löslichkeitsgrad der aus ihnen möglichen Verbindungen gemäß gruppiren. Dabei bilden sich und scheiden sich von diesen Verbindungen zuerst immer diejenigen aus, deren Bestandtheile gerade in der zur Sättigung der Lösung nöthigen Menge vorhanden sind. Das Verhältniß dieser Menge zu derjenigen des Lösungswassers ist aber, selbst bei gleicher Temperatur, keine constante Größe; es wird vielmehr durch die Art und durch die Menge der anderen in der Lösung enthaltenen Bestandtheile modificirt.

Auf mehreren deutschen Salinen gab die Beobachtung von Scheele, nach welcher die Lösung eines Gemenges von Chlornatrium und schwefelsaurer Talkerde bei der Abkühlung unter 0° C. eine reichliche Krystallisation von schwefelsaurem Natron liefert, schon seit langer Zeit Veranlassung zur Gewinnung von Glaubersalz aus Mutterlaugen, welche man zu diesem Zwecke der Winterkälte aussetzt.

Balard konnte aber am Mittelmeer, wo die Temperatur im Winter nur wenige Grade unter den Gefrierpunkt sinkt, nicht auf so einfache Weise zum Ziele gelangen, weil die Ausscheidung des Glaubersalzes aus den Meeresmutterlaugen durch deren großen Gehalt von Chlormagnesium gehindert wird. Chlormagnesium steigert nämlich die Löslichkeit des Glaubersalzes, während es diejenige des Kochsalzes und der schwefelsauren Talkerde vermindert. Balard mußte also zunächst an die Beseitigung des überschüssigen Chlormagnesiums denken. Zu diesem Zwecke läßt er die Mutterlaugen während des Sommers durch Einwirkung von Luft und Sonne in Salzgärten bis zu 34° Bé. verdunsten. Dabei scheidet sich am Tage Kochsalz und während der Nacht, in Folge der Abkühlung, schwefelsaure Talkerde aus, deren Löslichkeit mit der Temperatur abnimmt. Beide Salze kitten zusammen und bilden eine dichte feste Lage. Man gewinnt auf diese Weise, vom Chlormagnesium getrennt, etwa die Hälfte des vorhandenen Bittersalzes mit einer äquivalenten Menge von Kochsalz. Dieses erste Rohproduct wird aufgespeichert, um im Winter, wie wir später sehen werden, zur Gewinnung von Glaubersalz zu dienen.

Die rückständige Lauge enthält nun noch die Hälfte der schwefelsauren Talkerde, das Chlorkalium, das Chlormagnesium und den Rest des Chlornatriums. Balard läßt dieselbe in den Salzgärten weiter bis zu 36° Bé. verdunsten, wobei sich ein Theil der schwefelsauren Talkerde mit Chlorkalium zersetzt und ein anderer mit dem entstandenen schwefelsauren Kali ein Doppelsalz bildet, welchem die Formel: $KaO, SO_3 + MgO, SO_3 + 6$ aq. zukommt. Dasselbe scheidet sich, mit anderen Salzen verunreinigt, als zweites Rohproduct ab.

Die auf solche Weise bis zu 36° Bé. concentrirte Mutterlauge hat die schwefelsauren Salze fast vollständig abgegeben und enthält hauptsächlich Chlormagnesium, aber auch noch Chlorkalium und Bromverbindungen. Sie liefert bei weiterer Abdampfung als drittes Rohproduct ein Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium mit der Formel: $KaCl, + 2\,MgCl + 12\,HO$ (Carnallit). Ihre Concentration wird nun durch angehäuftes Chlormagnesium, welches das Wasser energisch zurückhält, bedeutend erschwert und deshalb muß die Verdunstung bei un=

günstigem Wetter durch Verdampfung mit Feuer ersetzt werden. Wenn man die Lauge bis zu 40° Bé. concentrirt, so enthält sie nach der Abkühlung als Hauptbestandtheil nur noch Chlormagnesium und als nutzbaren Nebenbestandtheil die Bromverbindungen des Meerwassers, deren Bromgehalt durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure gewonnen werden kann.

In neuerer Zeit hat Balard obiges Verfahren mit Vortheil in der Weise abgeändert, daß die Bildung der schwefelsauren Kali-Talkerde vermieden wird. Er läßt jetzt die Mutterlaugen zur Ausscheidung des Gemenges von Bittersalz und Kochsalz in Salzgärten bis zu 35° Bé. verdunsten und gewinnt dann aus denselben noch eine weitere Quantität von Bittersalz durch Abkühlung. Sie werden zu diesem Zwecke in Reservoirs, welche durch Bedachung gegen Zufluß von Regenwasser geschützt sind, bis zum Herbst aufbewahrt. In dieser Jahreszeit sinkt die Temperatur im südlichen Frankreich gewöhnlich bis auf 6° C. Man bringt dann die Mutterlaugen in große gemauerte Behälter von geringer Tiefe. Während sie sich darin abkühlen, krystallisirt der größte Theil der schwefelsauren Talkerde heraus. Die zurückbleibende Lauge, welche nun alles Chlorkalium nebst Chlormagnesium enthält, wird wieder in die Reservoirs gebracht, bis zum nächsten Sommer aufbewahrt und darauf in den Salzgärten von Neuem verdunstet. Dabei scheidet sich dann das schon oben erwähnte Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium aus.

Wir wollen nun sehen, auf welche Weise man die gewonnenen Rohproducte in Handelswaaren umwandelt.

Das Gemenge von Kochsalz und Bittersalz, welches zur Darstellung von Glaubersalz dient, wird in möglichst wenig Wasser aufgelöst, und die erhaltene Lösung im Winter bei kaltem trockenem Wetter 0,1 Meter hoch in den Salzbeeten ausgebreitet. Man muß eine bedeutende Menge dieser Lösung vorräthig haben, um günstige Witterung ohne Zeitverlust zu benutzen. Am zweckmäßigsten wird sie in der warmen Jahreszeit, da sich die Salze dann leichter lösen, bereitet und in großen, gegen Regen geschützten Bassins bis zur Benutzung aufbewahrt. Wenn sie auf 1 Aeq. schwefelsaure Talkerde weniger als 2 Aeq. Kochsalz enthält, so wird das daran fehlende noch zugesetzt, weil es die Löslichkeit des Glaubersalzes vermindert. Dies geschieht kurz vor dem Einbringen der Lauge in die Salzbeete, um die Temperaturerniedrigung, welche bei Auflösung des Kochsalzes eintritt, zu benutzen. Eine einzige Nacht genügt oft zur Bildung einer Schicht von mehreren Centimetern Glaubersalz auf den großen Flächen der Salzbeete. Die Mutterlauge wird schnell vom Salz abgezogen, um dessen Wiederauflösung bei steigender Temperatur zu verhindern. Damit sie möglichst vollständig ablaufen kann, bleibt das Glaubersalz längere Zeit in großen Haufen aufgeschichtet.

Bei einer Temperatur von — 2° C. gewinnt man eine Menge von Glaubersalz, welche vier Fünftheilen des Schwefelsäuregehalts der verwendeten Lösung entspricht. Nur ein Fünftheil desselben bleibt in der Mutterlauge zurück. Bei einer geringeren Temperatur ist das Resultat noch günstiger.

Die vom Glaubersalz getrennte Mutterlauge, welche als Hauptbestandtheil Chlormagnesium enthält, wird gewöhnlich verloren gegeben. Durch Fällung mit kohlensaurem Natron läßt sich kohlensaure Magnesia aus derselben gewinnen. Es

ist auch der Vorschlag gemacht worden, sie zur Trockne zu verdampfen, und das rückständige Chlormagnesium bei starker Hitze durch Wasserdampf in Salzsäure und Magnesia zu zersetzen. Dies dürfte schwerlich mit Gewinn auszuführen sein.

Die schwefelsaure Talkerde, welche man bei dem neueren Verfahren als zweites Rohproduct erhält, wird für je 1 Aeq. mit 2 Aeq. Kochsalz vermischt und wie oben beschrieben, ebenfalls zur Gewinnung von Glaubersalz verwendet.

Das zweite Rohproduct beim älteren Verfahren, nämlich die schwefelsaure Kali-Talkerde, kann durch Umkrystallisation leicht gereinigt und dann als Material zur Darstellung von Kalialaun in den Handel gebracht werden. Durch Fällung seiner Lösung mit kohlensaurem Kali läßt sich leicht kohlensaure Magnesia und schwefelsaures Kali daraus gewinnen.

Auch das Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium, welches man als drittes Rohproduct erhält, kann auf diese Weise mit kohlensaurem Kali in kohlensaure Magnesia und Chlorkalium umgesetzt werden. Es läßt sich außerdem sehr leicht in seine beiden Bestandtheile zerlegen, wozu schon die Einwirkung von feuchter Luft genügt. Das Chlormagnesium bildet dabei eine Lösung, welche durch Abtropfen vom Chlorkalium zu trennen ist. Weit schneller können die beiden Bestandtheile des Doppelsalzes durch Verdampfung der Lösung desselben von einander getrennt werden. Bei dieser Operation scheidet sich im Anfang Chlorkalium ab, welches während der Verdampfung aus der Flüssigkeit gezogen wird. Nachdem die Lösung eine gewisse Menge von Chlorkalium verloren hat und also eine entsprechende Menge von freiem Chlormagnesium enthält, findet die Zerlegung des Doppelsalzes nicht mehr Statt. Dasselbe scheidet sich dann unverändert aus. Man stellt deshalb die Verdampfung ein und läßt die Lösung erkalten. Das noch darin enthaltene Doppelsalz krystallisirt dann größten Theils heraus und wird, nachdem die Chlormagnesiumlösung davon abgezogen, zur Trennung seiner beiden Bestandtheile, wie das direct aus der Mutterlauge gewonnene Product behandelt.

Auf welche Weise das Chlormagnesium benutzt werden kann, haben wir bereits mitgetheilt.

Das vorstehende Verfahren zur Verwerthung der Mutterlaugen wird nur in einem, verhältnißmäßig zur Salzproduction sehr geringem Umfange angewendet, weil seiner Verbreitung die folgenden Umstände im Wege stehen.

Zunächst finden dabei Verluste durch Infiltration von Laugen Statt, welche bei zunehmender Concentration, wegen der immer schwieriger werdenden und also langsamer gehenden Verdunstung, fortwährend wachsen und zuletzt, nachdem die Laugen durch darauf verwendete Arbeit u. s. w. Werth erlangt haben, sehr bedeutend werden. Sodann wird häufig der ganze Effect einer langen Arbeit durch eintretenden Regen vernichtet. Endlich kann das Verfahren, wegen seiner Abhängigkeit von der Temperatur und der Witterung nur mit Unterbrechungen in sehr unregelmäßiger Weise ausgeführt werden und der gute Erfolg hängt von Umständen ab, die man nicht in seiner Gewalt hat. Es fehlt also die Sicherheit und die Regelmäßigkeit der industriellen Operationen.

Diese Mängel sind vor kurzer Zeit, wie A. W. Hofmann und auch Chandelon bereits berichtet haben, von Merle in Alais dadurch beseitigt worden, daß er anstatt der natürlichen Temperaturerniedrigungen eine künstlich erzeugte Kälte

zur Abkühlung der Mutterlaugen benutzt. Er wendet dazu den bekannten Apparat von Carré an, mit welchem durch Destillation von Ammoniak in geschlossenen Gefäßen Eis dargestellt und sehr niedrige Temperaturen hervorgebracht werden können.

Die Mutterlaugen, welche ein specifisches Gewicht von 1,24 oder 28° Bé. erreicht und dabei etwa vier Fünftheile des ursprünglichen Kochsalzgehalts abgegeben haben, werden auf folgende Weise behandelt.

Zunächst verdünnt man sie durch einen Zusatz von 10 Proc. Wasser, weil sich sonst bei der Abkühlung mit dem Glaubersalz viel gewässertes Kochsalz ausscheiden würde. Darauf läßt man sie continuirlich den Abkühlungsapparat durchlaufen, in welchem sie einer Kälte von — 18° C. ausgesetzt werden. Dabei zersetzt sich die schwefelsaure Talkerde mit Kochsalz. Der größte Theil der Schwefelsäure scheidet sich als Glaubersalz aus, welches fortwährend vermittelst einer Kette ohne Ende mit Schöpfgefäßen weggeführt, dann rasch im Centrifugalapparat von der anhängenden Mutterlauge befreit, und endlich im Flammofen entwässert wird.

Die aus dem Kälteapparat abfließenden Mutterlaugen enthalten Chlornatrium, Chlorkalium, Chlormagnesium und nur noch 12 bis 15 Proc. des ursprünglichen Gehalts von Schwefelsäure mit Natron oder mit Talkerde, je nach der Temperatur, verbunden. Man führt sie direct in große eiserne Kessel und verdampft sie darin bis zu 1,331 specif. Gew. (36° Bé.). Dabei scheidet sich fast alles Kochsalz als feines Pulver ab, welches nach der Trocknung in einem Centrifugalapparat dem besten feinen Salze an Reinheit und Schönheit gleich kommt. Es ist bemerkenswerth, daß diese Operation, nachdem die Schwefelsäure aus der Mutterlauge entfernt und die schwefelsaure Talkerde in Chlormagnesium umgesetzt worden ist, mit größter Leichtigkeit von statten geht, und daß die Störungen oder Unterbrechungen gänzlich wegfallen, welche beim Verdampfen von Mutterlaugen mit erheblichem Bittersalzgehalt immer durch Absetzen und Aufbrennen von Salzkrusten verursacht werden.

Nachdem das Kochsalz ausgesoggt, bleibt noch das Chlorkalium zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wird die siedende Mutterlauge aus den Kesseln in sehr große, gemauerte Kühlbehälter von geringer Tiefe abgelassen. Hier setzt sie bald alles Kali in Form des mehr erwähnten Doppelsalzes von Chlorkalium und Chlormagnesium (Carnallit) ab. Man sammelt dieses Salz und übergießt es für je zwei Theile mit einem Theil kalten Wassers, welches dann alles Chlormagnesium und den vierten Theil des Chlorkaliums auflöst. Die Lösung wird in die Kessel zum Versieden mit den übrigen Laugen zurückgebracht. Das ungelöst gebliebene Chlorkalium (drei Viertheile der mit Wasser behandelten Menge) wird im Centrifugalapparat getrocknet. Es enthält etwa 10 Proc. seines Gewichts fremde Salze.

Das vorstehende Verfahren läßt sich ohne irgend erhebliche Verluste ausführen und stellt daher für die Zukunft eine sehr große Production von Glaubersalz und Chlorkalium auf den Meersalinen in Aussicht. Dadurch wird vielleicht der größte Zweig der chemischen Industrie, die Sodafabrikation, bald eine andere Grundlage erhalten und die Kalisalze werden viele Anwendungen finden, für welche sie jetzt noch zu theuer sind.

Die große Bedeutung, welche das neue Verfahren, wenn es sich bewährt, haben würde, läßt sich aus folgenden Daten leicht ermessen.

Wenn das Meerwasser auf den Salinen ohne Verlust verdunstet würde, so müßte man aus 25 Cubikmetern desselben 1 Cubikmeter Mutterlauge von 28° Bé. erhalten. In Folge der großen, hauptsächlich durch Infiltration entstehenden Verluste sind aber in Wirklichkeit etwa 75 Cubikmeter Meerwasser nöthig, um 1 Cubikmeter Mutterlauge von 28° Bé. zu liefern. Aus diesem Quantum gewinnt man durch das vorstehende Verfahren:

40 Kilogramm wasserfreies schwefelsaures Natron,
120 „ reines Kochsalz und
10 „ Chlorkalium.

Man hält sich versichert, daß der Kostenpreis für 100 Kilogramm wasserfreies schwefelsaures Natron nicht mehr als 4 Franken betragen wird, von denen 1,5 Franken für die Entwässerung des Salzes aufgehen.

Das Vertrauen zum Erfolg dieses neuen Industriezweigs ist so groß, daß sich bereits eine Gesellschaft gebildet hat, die ein Capital von drei Millionen Franken auf dessen Ausbeutung verwenden will. Der Erfinder hat schon ein Etablissement organisirt, in welchem jährlich 100000 Cubikmeter Mutterlauge von 28° Bé. nach seinem Verfahren verarbeitet werden können.

c. Nebenproducte und Abfälle bei der Siedesalzgewinnung.

α. Nebenproducte.

Nur wenige Siedesalzwerke gewinnen eigentliche Nebenproducte. Auf mehreren deutschen Salinen producirt man, wie schon früher erwähnt, Glaubersalz, indem man die nach dem Aussoggen des Kochsalzes zurückbleibenden Mutterlaugen in großen Behältern der Winterkälte aussetzt. Das Glaubersalz, welches dabei herauskrystallisirt, läßt man abtropfen und bringt es, ohne Weiteres oder nachdem es durch Umkrystallisation gereinigt worden, in den Handel.

Auf den Salinen zu Lymington in England, wo man Meerwasser in Salzgärten concentrirt und dann weiter durch Feuer verdampft, wird aus den abfallenden Mutterlaugen eine bedeutende Menge Bittersalz oder sogenanntes Epsomsalz gewonnen. Man betreibt diesen Fabrikationszweig im Winter, wenn die Kochsalzgewinnung wegen Mangels von concentrirtem Meerwasser unterbrochen ist. Man verdampft die Mutterlaugen in denselben Pfannen, welche im Sommer zur Salzbereitung dienen, zu einem dicken Magma. Dieses wird in 2,5 Meter lange, 1,5 Meter breite und 0,4 Meter tiefe hölzerne Kästen gefüllt, in denen es 24 Stunden lang stehen bleibt. Während dieser Zeit scheidet sich das Bittersalz aus. Es wird von der Mutterlauge getrennt und dann getrocknet. Das so gewonnene Product heißt einfaches Epsomsalz. Wenn dasselbe durch Umkrystallisation gereinigt worden ist, so nennt man es doppeltes Epsomsalz. Aus 8 Gewichtstheilen Mutterlauge wird zu Lymington 1 Thl. Bittersalz gewonnen und man erzeugt daselbst für je 100 Thle. Kochsalz, welche producirt werden, 4 bis 5 Thle. Bittersalz.

β. Abfälle.

Als Abfall bei der **Gradirung** schwacher, zum Versieden bestimmter Soolen haben wir den **Dornenstein** zu erwähnen, dessen Zusammensetzung bereits auf S. 124 bis 126 bei Beschreibung der Gradirverfahren mitgetheilt wurde. Man benutzt ihn gemahlen als Dünger, wozu er sich wegen seines Gehalts an Gyps und an Kalisalzen vortrefflich eignet.

Bei der **Versiedung** der Soolen erhält man, wie wir schon früher (S. 130 und 136) gesehen haben, folgende Abfälle, nämlich:

Salzschlamm und **Hungerstein** beim Stören, und **Salzstein** oder **Pfannenstein** und **Mutterlauge** beim Soggen.

Wir lassen nun einige Mittheilungen über die Zusammensetzung dieser Producte folgen.

Heine hat die Siedeabfälle der Saline Schönebeck untersucht und aus den Resultaten deren nähere Bestandtheile für dieselben drei verschiedenen Voraussetzungen berechnet, welche wir schon auf S. 97 bei den Soolenanalysen jenes Autors mitgetheilt haben.

	Der Salzschlamm enthält unter der Voraussetzung			Der Hungerstein enthält unter der Voraussetzung		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Kieselerde	0,020	0,020	0,020	0,023	0,023	0,023
Eisenoxyd u. Thonerde	0,060	0,060	0,060	0,030	0,030	0,030
Kohlensaure Talkerde .	0,567	0,567	0,567	0,408	0,408	0,408
Schwefelsaure Kalkerde	23,649	23,649	23,649	27,381	27,381	27,381
Schwefelsaures Natron	15,483	13,499	13,979	24,328	20,667	22,591
Schwefelsaures Kali .	—	1,839	1,839	—	2,125	2,125
Schwefelsaure Talkerde	—	0,409	—	—	1,638	—
Chlorkalium	1,570	—	—	1,816	—	—
Chlornatrium	55,474	57,102	56,709	41,276	44,284	42,704
Chlormagnesium . . .	0,322	—	0,322	1,294	—	1,294
Wasser	2,855	2,855	2,855	3,444	3,444	3,444
Summa . . .	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

	Der Salzstein enthält unter der Voraussetzung			Die Mutterlauge von 1,2768 specif. Gew. enthält unter der Voraussetzung		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Schwefelsaure Kalkerde	0,226	0,226	0,226	—	—	—
Schwefelsaures Kali .	—	1,533	1,533	—	5,358	5,358
Schwefelsaure Talkerde	—	0,332	—	—	3,522	—
Schwefelsaures Natron	1,638	—	0,389	8,517	—	4,136
Chlorkalium	1,314	—	—	4,579	—	—
Chlornatrium	89,842	91,191	90,872	8,052	15,057	11,654
Chlormagnesium . . .	1,871	1,609	1,871	9,989	7,200	9,989
Wasser	5,109	5,109	5,109	68,863	68,863	68,863
Summa . . .	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Der Salzstein und die Mutterlaugen, welche auf würtembergischen Salinen bei der Verdampfung gesättigter Sorten abfallen, sind nach Fehling in folgender Weise zusammengesetzt.

	In 100 Theilen enthält der Pfannenstein von		
	Friedrichshall	Schwäbischhall	Schwenningen
Chlornatrium	45,98	6,15	86,79
Chlorcalcium	0,05	—	0,92
Chlormagnesium	0,61	—	—
Bromnatrium	—	—	—
Schwefelsaures Natron	—	14,27	—
Schwefelsaure Kalkerde	50,56	63,05	9,44
Schwefelsaure Talkerde	—	—	—
Kohlensaure Kalkerde	—	10,00	—
Kohlensaure Talkerde	—	0,57	—
Eisenoxyd mit Thonerde	0,72	2,75	0,11
Thon und Kieselerde	—	0,26	—
Wasser	2,08	2,95	2,74
	100,00	100,00	100,00

	In 100 Theilen enthält die Mutterlauge von			
	Friedrichshall	Schwäbischhall	Schwenningen	Clemenshall
Chlornatrium	24,490	25,837	24,9122	24,8232
Chlorcalcium	0,231	—	0,6444	0,4770
Chlormagnesium	0,519	—	0,4039	0,6610
Bromnatrium	0,024	Spur	0,0135	0,0428
Schwefelsaures Natron .	—	0,002	—	—
Schwefelsaure Kalkerde .	0,421	0,415	0,3037	0,3400
Schwefelsaure Talkerde .	—	0,071	—	—
Kohlensaure Kalkerde . .	—	—	—	—
Kohlensaure Talkerde . .	—	—	—	—
Eisenoxyd mit Thonerde .	—	—	—	—
Thon und Kieselerde . .	—	—	—	—
Wasser	74,315	73,675	73,7223	73,6560
	100,000	100,000	100,0000	100,0000

Die untersuchte Mutterlauge
von Friedrichshall hatte 1,2028 specifisches Gewicht,
„ Schwäbischhall „ 1,2058 „ „
„ Schwenningen „ 1,2066 „ „
„ Clemenshall „ 1,2080 „ „

Die vorstehenden Siedeabfälle sind auf folgende Weise zu benutzen.

Der Salzschlamm und der Hungerstein, welche neben Kochsalz eine bedeutende Menge von schwefelsaurem Natron und von schwefelsaurer Kalkerde enthalten, werden ausgelaugt, wobei letztere zurückbleibt. Aus der Lösung kann man das Kochsalz durch Aussoggen und darauf das Glaubersalz durch Krystallisation gewinnen, wenn man es nicht vorzieht, auch das Kochsalz durch Zersetzung mit Schwefelsäure in schwefelsaures Natron umzuwandeln.

Der Salzstein (Pfannenstein) ist oft so rein, daß er ohne Weiteres zur Darstellung von Salzsäure und schwefelsaurem Natron verwendet oder in Soole aufgelöst und wieder zur Salzsiedung benutzt werden kann. Unreiner Pfannenstein, welcher ähnlich wie der Hungerstein zusammengesetzt ist, wird ebenso wie dieser behandelt.

Die Mutterlauge wird häufig zu Bädern gebraucht und soll, besonders wenn sie Bromsalze enthält, bei vielen Krankheiten sehr heilsam sein. Namentlich gilt die Mutterlauge der Saline Kreuznach für außerordentlich wirksam und wird weithin versendet. Man dampft sie zur Vermehrung ihres Bromgehalts bis auf

1,3176 specif. Gew. ein, wodurch sie unter Ausscheidung von Kochsalz folgende Zusammensetzung bekommt.

100 Theile dieser eingedampften Lauge enthalten:

0,389	Theile	Chlornatrium,
2,383	„	Chlorkalium,
25,703	„	Chlorcalcium,
3,758	„	Chlormagnesium,
0,689	„	Brommagnesium,
0,009	„	Eisenchlorid,
67,069	„	Wasser.
100,000		

Viele Salinen, deren Mutterlaugen Kalisalze enthalten, verkaufen diese Laugen an chemische Fabriken als Material zur Gewinnung jener Salze und zur Darstellung anderer Producte.

Wir haben endlich noch das Kehrsalz zu erwähnen, das ist in den Arbeitslocalen verstreutes, zusammengekehrtes und dadurch schmutzig gewordenes Kochsalz. Dasselbe wird entweder als Viehsalz und für gewerbliche Zwecke verkauft, oder es wird mit dem Salzstein in Soole aufgelöst, um die Lösung wieder zu versieden.

V. Der Natronsalpeter.

(Chilisalpeter. Cubischer Salpeter.)

1. Chemische Constitution.

Der Natronsalpeter besteht aus:

1 Aeq. Natron	$NaO = 31$	und
1 „ Salpetersäure	$NO_5 = 54$	
1 Aeq. salpetersaures Natron	$NaO, NO_5 = 85$	

Er enthält in 100 Thln. 36,47 Natron und 63,53 Salpetersäure.

2. Eigenschaften.

Der Natronsalpeter ist fest und hat eine Härte von 1,5 bis 2. Sein specifisches Gewicht ist 2,09 bis 2,29. Er ist farblos, durchsichtig und glasglänzend; als Pulver oder als Haufwerk kleiner Krystalle erscheint er weiß und durchscheinend oder undurchsichtig. Er hat einen kühlenden, bitterlichen Geschmack und ist geruchlos. Er ist schmelzbar in einer bis jetzt nicht bestimmten Temperatur und gesteht beim Erkalten zu einer weißen Masse. In der Glühhitze zersetzt er sich in salpetrigsaures Natron und Sauerstoffgas. Mit Kohle gemengt, verpufft er beim Erhitzen. Er zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und löst sich leicht in Wasser auf, wobei eine bedeutende Temperaturerniedrigung eintritt.

1 Theil Natronsalpeter bedarf nach Marx zur Auflösung

1,58 Thle.	Wasser	bei	—	6° C.
1,25 „	„	„		0° „
0,46 „	„	„	+	119° „

Bei 18,5° C. sind nach Kopp 1,14 Thle. Wasser erforderlich um 1 Thl. Natronsalpeter aufzulösen, oder 100 Thle. Wasser lösen 87,72 Thle. des Salzes.

Die bei 18,75° C. gesättigte Lösung hat nach Karsten 1,3769 specif. Gew.

Kochsalz und Natronsalpeter vermindern gegenseitig ihre Löslichkeit. Wenn beide Salze in genügender Menge mit Wasser in Berührung gebracht werden, so stellt sich bei 18½° C. eine Lösung her, welche auf 100 Thle. Wasser 25,22 Thle. Kochsalz und 52,89 Thle. Natronsalpeter enthält. Aus einer gesättigten Lösung von 87,72 Thln. Natronsalpeter in 100 Thln. Wasser können also durch Hinzufügung von trockenem Kochsalz 34,83 Thle. Natronsalpeter ausgeschieden werden, während sich 25,22 Thle. Kochsalz auflösen.

Der Natronsalpeter krystallisirt aus seiner Lösung in stumpfen Rhomboëdern, welche dem hexagonalen System angehören. Er wird wegen der Aehnlichkeit dieser Krystalle mit Würfeln auch cubischer Salpeter genannt.

3. Vorkommen.

Der Natronsalpeter findet sich, meist mit anderen Salzen gemengt, an vielen Orten. In Spanien und in mehreren Theilen Indiens kommt er in Begleitung von Kalisalpeter vor. Bedeutende Mengen desselben sind aber bis jetzt nur in der großen Wüste oder Pampa von Atacama in Südamerika gefunden worden, wo er zahlreiche Lager bildet und in großen Quantitäten für die Ausfuhr gewonnen wird. Die Hauptablagerung des Salzes hat eine Längenausdehnung von mehr als 240 Kilometer und befindet sich in der früher zu Peru und jetzt zu Bolivia gehörigen Landschaft Tarapaca, welche den nördlichen Theil der Pampa von Atacama bildet. Letztere liegt ungefähr 1000 Meter über dem Meere. Sie erstreckt sich zwischen den Anden und der parallel mit denselben an der Seeküste fortlaufenden Bergkette über 10 Breitengrade bis in die Nähe von Copiapo im Norden von Chili. Ihr Boden besteht aus Thon, Sand, Gyps, Kochsalz und enthält häufig Natronsalpeter und Glaubersalz. Stücke von Bimsstein, Basalt, Kalzedon, Agat und Kalkstein liegen bald einzeln, bald durch Natronsalze zu Conglomeraten verkittet, umher. Auch verkohlte Holzmassen finden sich unter der Oberfläche.

Das Küstengebirge zwischen der Pampa und dem Meere besteht aus Granit und Porphyr. Die Vorberge der Anden, welche die Wüste auf der anderen Seite begrenzen, sind dagegen größtentheils aus Sandstein gebildet. Sie enthalten zahlreiche Bänke von Natronsalpeter, viele Lager von Gyps mit Steinsalz, welche der Molassegruppe angehören und bei denen sich ansehnliche Mengen von Boracit, Hayesin und Boronatrocalcit finden.

Die Salpeterlager sind mit einer dünnen Lage von kleinen Muschelfragmenten bedeckt, unter der gewöhnlich eine Schicht faseriges Kochsalz von etwa 0,3 Meter Dicke liegt. Die darunter vorkommenden Salpeterbänke erreichen eine Mäch-

tigkeit von 1 Meter und ruhen auf einem mit Muschelfragmenten vermischtem Mergel, welcher Kochsalz enthält. Einige derselben sind außerordentlich fest und müssen bei der Gewinnung mit Pulver gesprengt werden, während sich andere leicht mit Keilhaue und Schaufel bearbeiten lassen. Sie sind nach Hayes immer durch eine dünne, braun gefärbte Thonlage von den Kochsalzschichten getrennt. Es finden sich oft Höhlungen in den Salpeterbänken, welche zum Theil mit reinen, regelmäßigen Krystallen besetzt sind. Der größte Theil des Salzes ist aber durch erdige Beimengungen verunreinigt und dadurch grau, gelb, oder auch röthlich braun gefärbt. Außerdem enthält der Salpeter mehrere andere Salze, namentlich Kochsalz in sehr veränderlichen Mengen.

J. Hofstetter fand in reinen ausgelesenen Stücken:

94,291	Proc.	salpetersaures Natron,
0,426	„	salpetersaures Kali,
0,858	„	salpetersaure Talkerde,
0,239	„	schwefelsaures Kali,
1,990	„	Chlornatrium,
0,203	„	in Wasser unlösliche Bestandtheile,
1,993	„	Wasser.
100,000		

Blake fand in nicht ausgelesenem Salze:

64,98	Proc.	salpetersaures Natron,
3,00	„	schwefelsaures Natron,
28,69	„	Chlornatrium,
0,63	„	Jodsalze,
2,60	„	Muschelfragmente und rothen Mergel.
99,90		

Bei der Vergleichung dieser Analysen erscheint es auffallend, daß Blake mehrere fremde Bestandtheile in sehr unreinem Salze nicht gefunden hat, die nach Hofstetter selbst in viel reinerem enthalten sind. Der größte Theil des Jodes ist nach Lembert als jodsaures Natron und eine sehr geringe Menge desselben ist als Jodnatrium vorhanden. Das rohe Salz hat einen deutlichen Geruch nach Jodverbindungen.

Ueber die Entstehung dieser Salpeterlager und über die geologische Periode, welcher dieselben angehören, sind die Ansichten getheilt. Einige Naturforscher rechnen sie zum Diluvium und halten sie für Ausscheidungen aus einem Binnensee, — andere bestreiten die Möglichkeit dieser Bildungsweise und nehmen an, daß der Salpeter mit den ihn begleitenden Salzen in einer früheren geologischen Periode bei großen Schlammausbrüchen aus dem Inneren der Erde hervorgedrungen sei. Für letztere Ansicht wird geltend gemacht, daß häufig ein gangförmiges Vorkommen der Salze beobachtet wurde, daß jetzt noch zuweilen große Strecken Landes in Südamerika durch Schlammausbrüche überschüttet werden und daß die dortigen Salsen fortwährend große Mengen von Stickstoff aushauchen.

4. Gewinnung.

Da der Natronsalpeter an der Erdoberfläche oder in sehr geringer Tiefe abgelagert ist, so wird er in Tagebauen gebrochen oder gegraben. Nur ein kleiner Theil desselben kann isolirt gewonnen werden; die Hauptmenge des Products enthält große und sehr veränderliche Quantitäten von Kochsalz und anderen Mineralkörpern, von denen der Salpeter am Gewinnungsorte selbst getrennt wird um seine Werthbestimmung zu erleichtern und die Kosten seines Transports zu vermindern. Nachdem dies geschehen, wird er als roher Natronsalpeter unter dem Namen Chilisalpeter in den Handel gebracht, dessen Darstellung wir jetzt betrachten wollen.

a. Gewinnung des rohen Natronsalpeters.

Die Trennung des Salpeters von den fremden Körpern, welche ihn begleiten, geschieht durch Auflösung und Krystallisation. Man führt diese Operationen in Hütten aus, welche von Steinsalzblöcken erbaut sind, die man mit den abfallenden Mutterlaugen verkittet hat. Im Innern dieser Hütten sind kupferne Kessel auf Postamenten von etwa 0,5 Meter Höhe aufgestellt, welche zum Auflösen dienen. Sie werden zu zwei Drittheilen mit zerschlagenem rohen Salpeter und dann vollständig mit Wasser angefüllt. Darauf bringt man starkes Feuer darunter, welches mit Steinsalzstücken umstellt und eingegrenzt wird. Sobald die Salzlösung siedend gesättigt und durch Absetzen geklärt ist, wird sie in Krystallisirgefäße gefüllt, in denen sich während der Abkühlung das salpetersaure Natron ausscheidet. Dasselbe wird herausgenommen, an der Luft getrocknet und in Säcke gepackt.

Die Mutterlauge, welche nach der Krystallisation zurückbleibt, wird verloren gegeben. Sie enthält nach Reichardt in 100 Thln.:

23,30	salpetersaures Natron,
2,21	schwefelsaure Talkerde,
1,12	Chlormagnesium,
8,59	Chlornatrium,
0,44	jodsaures Natron,
64,34	Wasser mit Inbegriff des Verlustes.
100,00	

Der Natronsalpeter, welchen man durch das beschriebene Verfahren gewinnt, enthält immer fremde Körper, namentlich Kochsalz, was ihn für manche Zwecke unbrauchbar macht. Aus diesem Grunde werden bedeutende Mengen desselben durch nachstehende Operationen gereinigt.

b. Reinigung des Natronsalpeters.

Wenn das rohe Product nicht mehr als einige Procente Kochsalz und andere lösliche Verunreinigungen enthält, so kann es in gemahlenem Zustande durch Auswaschen mit möglichst kaltem Wasser für die meisten chemisch technischen Anwendungen genügend rein hergestellt werden. Es ist vortheilhaft hierzu, anstatt des Wassers eine gesättigte Lösung von reinem Natronsalpeter zu verwenden, welche einen Theil dieses Salzes absetzt, während sie das Kochsalz und die übrigen löslichen Verunreinigungen aufnimmt.

Vorstehendes Verfahren ist den Salpeterconsumenten für die Reinigung ihres eigenen Bedarfs zu empfehlen; es ist aber nicht geeignet zur Darstellung einer schönen reinen Handelswaare. Eine solche erhält man durch wiederholte Auflösung und Umkrystallisation. Man bereitet zu diesem Zwecke in einem Kessel von Gußeisen, welcher mit freiem Feuer geheizt wird, eine siedend gesättigte Lösung des Salzes in Wasser, die auf ein Filter von Leinwand gebracht wird. Sie läuft durch dasselbe gereinigt in Krystallisirbehälter ab, welche aus dünnen Platten von gewalztem Blei oder Kupfer angefertigt und in hölzerne Kasten eingesetzt sind.

Ueber die gefüllten Behälter legt man, parallel und je einen Fuß von einander entfernt, Stäbe von Holz, auf welche dann gabelförmig gebogene Sreifen von Blei oder Kupfer rittlings gesetzt werden. Letztere müssen bis in die Flüssigkeit herabhängen, um als Ansatzpunkte für die Krystalle zu dienen. Sobald die Lösung gehörig abgekühlt ist, entfernt man die Mutterlauge mit Hülfe eines Hebers und macht die Krystalle von den Metallstreifen und den Wänden des Behälters los. Sie werden dann mit einer Lösung von reinem Natronsalpeter, welche später zu neuen Operationen dient, abgewaschen und in einer erwärmten Trockenkammer von Feuchtigkeit befreit.

Früher verlangten die meisten Consumenten den gereinigten Natronsalpeter in der Form von Mehl, welche er erhielt indem die Krystallisation durch Umrühren gestört wurde.

Wenn man Salpeter raffinirt, der nur geringe Mengen fremder Körper enthält, so können die Mutterlaugen mehrmals bei den nachfolgenden Operationen wieder zugesetzt werden. Nachdem sie hierzu unbrauchbar geworden sind, finden sie in den Sodafabriken eine sehr zweckmäßige Verwendung bei der Darstellung von kaustischem Natron. Wir werden am gehörigen Ort hierauf zurückkommen und bemerken darüber jetzt nur, daß in verschiedenen Sodafabriken Chilisalpeter raffinirt wird, lediglich in der Absicht, die dabei abfallenden Mutterlaugen zu dem erwähnten Zwecke ohne Kosten zu gewinnen.

5. Verbrauch.

Der rohe Natronsalpeter wird schon seit geraumer Zeit zur Fabrikation von Salpetersäure und von englischer Schwefelsäure benutzt und hat bei diesen

Gewerbszweigen den Kalisalpeter verdrängt. Seit einigen Jahren verwendet man ihn auch zur Darstellung von Chlor bei gleichzeitiger Gewinnung von Untersalpetersäure für die Schwefelsäurefabrikation. Er wird zu diesem Zwecke mit Kochsalz gemengt durch Schwefelsäure zersetzt. Wir kommen später auf diese Operation zurück. Sehr bedeutende Mengen von Natronsalpeter werden, um Kalisalpeter zu fabriciren, mit Chlorkalium zersetzt seitdem große Quantitäten dieses Salzes aus den jüngst entstandenen Fabriken bei Staßfurt billig in den Handel kommen. Früher verbrauchte man zu diesem Zwecke weit geringere Mengen von Natronsalpeter, welche mit Chlorkalium aus Kelp, mit Schlempekohle und bei günstigen Handelsconjuncturen auch mit Pottasche zersetzt wurden.

Der Natronsalpeter wird ferner als Oxydationsmittel und als Flußmittel bei Metallarbeiten gebraucht. In neuerer Zeit hat er auch in der Landwirthschaft zum Düngen Anwendung gefunden.

Der gereinigte Natronsalpeter wird seit einigen Jahren zum Einpöckeln des Fleisches anstatt des Kalisalpeters benutzt. Außerdem gebraucht man ihn in der Glasfabrikation zum Reinigen der geschmolzenen Masse. Zur Bereitung von Schießpulver konnte er bisher nicht dienen, wegen seiner Eigenschaft Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen. Nach einem von Th. Roberts und J. Dale im Jahre 1862 für England genommenem Patent, soll er brauchbar dazu werden, wenn man ihm 18 Proc. seines Gewichts wasserfreies schwefelsaures Natron zusetzt. Geringe Mengen von chemisch reinem Natronsalpeter werden als Medicament angewendet.

Zur Beurtheilung der Zunahme des Verbrauchs theilen wir folgende Zusammenstellung der Ausfuhr von Natronsalpeter aus Südamerika mit. Sie betrug:

18700	Centner	im	Jahre	1830
140399	„	„	„	1835
227362	„	„	„	1840
376239	„	„	„	1845
511845	„	„	„	1850
936888	„	„	„	1855
1220240	„	„	„	1858
1732160	„	„	„	1860

6. Qualität.

Der rohe Natronsalpeter bildet gewöhnlich kleine abgerundete Krystalle von schmutziger, schwach bräunlicher Färbung. Er ist immer feucht. Ein kleiner Theil seiner Salpetersäure ist oft mit Kali oder mit Talkerde verbunden. Häufig enthält er geringe Mengen von schwefelsaurem Kali, von schwefelsaurem Natron, von Jodverbindungen und von unlöslichen Bestandtheilen. Er ist niemals frei von Kochsalz, welches seine wesentlichste Verunreinigung bildet.

Früher kam im Handel zuweilen Natronsalpeter vor, der mehr als 20 Proc. Kochsalz enthielt. Es ist zu vermuthen, daß diese unreinen Sorten entweder ursprüngliches Rohproduct der Gruben waren, oder daß sie aus absichtlich verfälschter

Waare bestanden. Seit einigen Jahren ist der Handel mit Natronsalpeter im allgemeinen Interesse gut geordnet. Man verkauft nämlich dieses Product in den europäischen Seehäfen jetzt immer mit Garantie seines Gehalts an reinem salpetersaurem Salze, welcher durch genaue Untersuchung der einzelnen Schiffsladungen festgestellt wird. In Folge davon kommen nur selten Partien desselben an den Markt, die weniger als 94 Proc. salpetersaures Natron enthalten.

Eine technische Prüfungsmethode, durch welche der Gehalt der Waare an salpetersaurem Natron oder an Salpetersäure ganz richtig bestimmt werden kann, ist nicht bekannt; das folgende volumetrische Verfahren giebt aber nach Mohr Resultate, welche für die meisten Zwecke hinreichend genau sind. Es beruht darauf, daß eine Lösung von Eisenvitriol durch Stickstoffoxyd intensiv olivengrün gefärbt wird und daß Eisenoxydulsalz in heißer saurer Flüssigkeit, welche auch Salpetersäure enthält, nicht bestehen kann, vielmehr sofort von genannter Säure unter Bildung von Stickstoffoxyd in Eisenoxydsalz umgewandelt wird.

Die zur Untersuchung dienende Maaßflüssigkeit wird durch Auflösung von 200 Gramm reinem Eisenvitriol mit 100 Cubikcentimeter concentrirter Schwefelsäure in Wasser und Verdünnung des Ganzen bis zum Volum von 1 Liter bereitet. Nach Mohr sind etwa 42,6 CC. dieser Lösung erforderlich um die in 1 Gramm salpetersaurem Natron enthaltene Salpetersäure vollständig zu zersetzen. 2,35 Gramm salpetersaures Natron brauchen also 100 CC. unserer Eisenvitirol-lösung und je 1 CC. der letzteren, welcher für eine Probe von 2,35 Gramm verbraucht wird, entspricht dem Gehalt von 1 Proc. reinem salpetersaurem Natron. Dieses Verhältniß muß für jede neu dargestellte Partie der Maaßflüssigkeit durch Probirung von ganz reinem Natronsalpeter controlirt werden. Nach dem erhaltenen Resultat ist dann das angegebene Gewicht der Probe nöthigenfalls zu corrigiren.

Die Prüfung selbst wird auf folgende Weise ausgeführt. In einer offenen Porzellanschale löst man 2,35 Gramm oder die corrigirte Gewichtsmenge von dem zu prüfenden Salpeter in 200 bis 250 CC. einer Flüssigkeit auf, welche 20 Volum concentrirte Schwefelsäure für je 80 Volum Wasser enthält, und erwärmt die Lösung bis zu etwa 80° C. Darauf gießt man aus einer Bürette obige Eisenvitriollösung tropfenweise zu. Die Flüssigkeit färbt sich dann olivengrün; diese Färbung verschwindet aber wieder und es tritt eine gelbe Eisenoxydfärbung hervor so lange noch Salpetersäure vorhanden ist. Die Operation ist beendigt sobald die olivengrüne Farbe nicht mehr vollständig verschwindet. Dies deutet einen kleinen Ueberschuß von Eisenvitriol an, der bei Gegenwart von Salpetersäure in der heißen sauren Flüssigkeit nicht bestehen könnte. Das bis dahin verbrauchte Volum der Maaßflüssigkeit zeigt den Procentgehalt der Probe an.

Es ist noch zu bemerken, daß die Flüssigkeit während der Operation nicht sieden darf, weil dadurch das gebildete Stickstoffoxyd, welches die charakteristische Färbung des Eisenvitriols hervorbringt, verjagt werden würde.

In den chemischen Fabriken, welche Natronsalpeter raffiniren oder zur Darstellung anderer Producte gebrauchen, prüft man denselben gewöhnlich nur durch quantitative Ermittelung seiner wesentlichsten Verunreinigungen. Man bestimmt nämlich:

1. den in Wasser unlöslichen Rückstand,
2. das Chlor oder Kochsalz durch titrirte Silberlösung mit Zusatz von neutralem chromsaurem Kali als Indicator,
3. die Schwefelsäure durch Chlorbaryum,
4. das Wasser durch Schmelzen im Platintiegel als Gewichtsverlust.

Der gereinigte Natronsalpeter soll in großen Krystallen durchsichtig und farblos, oder als Mehl rein weiß sein. In Wasser soll er sich leicht vollständig lösen. Die Lösung muß neutral sein. Sie darf keine Schwefelsäure enthalten und also durch Chlorbaryumlösung nicht getrübt werden. Der gereinigte Natronsalpeter soll auch frei von Chlor sein; der im Handel vorkommende enthält aber dennoch in der Regel geringe Mengen von Kochsalz und seine Lösung wird dann durch salpetersaures Silberoxyd getrübt. Um Jod, welches im gereinigten Natronsalpeter nicht vorkommen darf, aufzusuchen, verfährt man auf folgende Weise. Man bereitet mit möglichst wenig Wasser eine Lösung des Salzes, füllt ein Glas mit engem Hals zur Hälfte damit an, setzt einige Tropfen Schwefelsäure zu und klemmt mit dem Glasstöpsel in den Hals des Glases einen Streifen Papier ein, der mit Stärkekleister bestrichen ist. Wenn sich derselbe nach einiger Zeit bläulich färbt, so ist Jod vorhanden.

VI. Die natürliche Soda.

(Natron. Trona. Urao. Szek.)

1. Chemische Constitution.

Mit dem Ausdruck: natürliche Soda, werden Gemenge verschiedener Salze bezeichnet, welche sich fertig gebildet in der Natur finden und deren wesentlicher Bestandtheil einfach oder anderthalb kohlensaures Natron ist. Auch isolirt kommt wasserhaltiges kohlensaures Natron in geringen Mengen vor und bildet drei verschiedene Mineralien, welche Thermonatrit, Natron oder natürliches Mineralalkali und Trona oder Urao genannt werden. Der Name Thermonatrit gilt nur für das reine Mineral, die übrigen Ausdrücke werden aber auch für die im Handel vorkommenden unreinen Sodasorten gebraucht.

Der Thermonatrit besteht aus:

1 Aeq. Natron	. . . .	$NaO = 31$
1 „ Kohlensäure	. . . .	$CO_2 = 22$
1 „ Wasser	. . . .	$HO = 9$
1 Aeq. Thermonatrit		$NaO, CO_2 + HO = 62$

Er enthält in 100 Thln. 50,00 Natron, 35,48 Kohlensäure und 14,52 Wasser.

Das natürliche Mineralalkali (Natron) besteht aus:

1 Aeq.	Natron	NaO	= 31
1 „	Kohlensäure	CO_2	= 22
10 „	Wasser	$10HO$	= 90
1 Aeq.	Natron	$NaO, CO_2 + 10HO$	= 143

Es enthält in 100 Thln. 21,68 Natron, 15,38 Kohlensäure und 62,94 Wasser.

Die Trona besteht aus:

2 Aeq.	Natron	$2NaO$	= 62
3 „	Kohlensäure	$3CO_2$	= 66
4 „	Wasser	$4HO$	= 36
1 Aeq.	Trona	$2NaO, 3CO_2 + 4HO$	= 164

Sie enthält in 100 Thln. 37,80 Natron, 40,25 Kohlensäure und 21,95 Wasser.

Die genannten Mineralien sind in der Regel durch andere Natronsalze verunreinigt.

2. Eigenschaften.

Die Mineralien, welche den wesentlichen Bestandtheil der festen natürlichen Soda bilden, besitzen verschiedene Eigenschaften.

Der Thermonatrit hat	1 bis 1,5	Härte und	1,5 bis 1,6 specif. Gew.
Das Natron	„ 1 „ 1,5	„ „	1,423 „ „
Die Trona	„ 2,5 „ 3	„ „	2,11 „ „

Alle sind glasglänzend, durchsichtig und farblos; sie erscheinen aber in Folge des Aggregatzustandes oft durchscheinend oder undurchsichtig und weiß, häufig auch von Verunreinigungen grau oder gelblich gefärbt. Sie haben einen alkalischen Geschmack und sind geruchlos. Beim Erwärmen verlieren sie ihren Wassergehalt, wobei das Natron in seinem Krystallwasser schmilzt und die Trona in einfach kohlensaures Natron übergeht. Die ausgetrocknete Masse schmilzt in mäßiger Glühhitze. Das Natron verwittert an der Luft durch Wasserverlust, — die beiden anderen Mineralien verwittern nicht. Alle drei sind leicht in Wasser löslich.

Der Thermonatrit krystallisirt im rhombischen, das Natron und die Trona dagegen im monoklinoëdrischen System.

3. Vorkommen.

Die Soda kommt an vielen Orten und in bedeutenden Mengen in der Natur vor.

Sie blüht aus verschiedenen Gesteinen aus, zum Beispiel aus Gneus bei Bilin und am Hradischt, aus vulkanischen Gesteinen bei Neapel, aus Traß bei Schweppenburg, aus Thonlagern in vielen Steppen.

Sie kommt auch im Auswurf der Salsen und der Schlammvulkane vor.

Viele Quellen in der Nähe von plutonischen Gebirgen enthalten bedeutende Mengen von kohlensaurem Natron. Man hat berechnet, daß die Karlsbader

Quellen jährlich 6,685,000 Kilogramm kohlensaures Natron und 10,285,000 Kilogramm schwefelsaures Natron zu Tage fördern.

Natronquellen geben in Niederungen häufig Veranlassung zur Bildung von Natronseen, aus denen sich im Sommer in Folge der Verdunstung ansehnliche Mengen von Soda ausscheiden.

Auf der Debrecziner Heide in Ungarn befinden sich mehr als 20 solcher Natronseen von höchstens 1½ Meter Tiefe. Die größeren haben einen Umfang von mehreren Kilometern. Der Grund dieser Seen besteht aus feinem Sand, der Glimmer und Eisen enthält und einige Meter mächtig ist. Darunter befindet sich eine Lage von blauem Letten, aus welchem zahlreiche Natronquellen hervordringen. Im Sommer trocknen die Seen fast gänzlich aus und der Boden bedeckt sich mit einer Rinde von Soda, die in Ungarn Szek genannt wird. Das Vorkommen der Soda beschränkt sich nicht auf die Gegend von Debreczin, es erstreckt sich vielmehr über einen großen Theil der ungarischen Niederungen, wo der natronhaltige Boden durch Regenwasser ausgelaugt wird, welches sich in Vertiefungen ansammelt, Sümpfe und feuchte Stellen bildet und beim Verdunsten in trockener Jahreszeit das Salz zurückläßt.

In Aegypten liegen mehrere Natronseen in einem zwischen dem östlichen Abfall der lybischen Wüste und dem Nil gelegenen Thale, dessen Boden mit Sand bedeckt ist. Unter dem Sande ist eine durchschnittlich 6 Meter mächtige Schicht von schwarzgrauem Thon abgelagert. Der letztere enthält nach den Beobachtungen von Russegger Natronsalze, kohlensauren Kalk und Gyps. Die Seen liegen in Vertiefungen im Niveau des Nils oder noch unter demselben. Bei hohem Wasserstand erhalten sie Zuflüsse aus dem Nil, die auf ihrem Wege das Gebirge auslaugen. Außerdem werden sie durch Salzquellen oder Natronquellen gespeist, welche 1 bis 1,5° Bé. zeigen, während das Wasser der Seen, welches eine röthliche Farbe hat, bis zu 30° Bé. concentrirt ist. Dasselbe enthält viel kohlensaures und schwefelsaures Natron nebst Kochsalz. Es verdunstet in der heißen Jahreszeit und läßt ein Gemenge jener Salze, welches Trona genannt wird, als dicke Kruste zurück. Auch in Fezzan sind Natronseen bekannt, von denen der größte 800 Meter lang und 180 Meter breit ist. In denselben befinden sich Inseln von fester Trona, mit welcher auch benachbarte Landstriche von bedeutender Ausdehnung bedeckt sein sollen. An den Ufern dieser Seen kommt häufig Mineraltheer vor.

Asien ist sehr reich an Natronseen. Man kennt solche in Kleinasien, Armenien, Persien, Hindostan, Tübet, in der Tartarei, Mongolei und in China.

In der Ebene, welche der Araxes durchströmt, befinden sich mehrere solcher Seen, die mit Wasser gespeist werden, welches natronhaltige Thonlager ausgelaugt hat. Man hält diesen Thon, der an verschiedenen Orten auf Laven des Ararats liegt, für ein Product früherer Schlammausbrüche.

Das Wasser aus dem in Armenien nahe an der persischen Grenze gelegenen See Wan ist von Chancourtois untersucht worden.

Wir lassen die Resultate dieser Untersuchung und diejenigen, welche Abich bei der Analyse des röthlich gefärbten Wassers aus zwei anderen armenischen Seen erhielt, folgen.

	In 100 Thln. enthält das Wasser aus dem		
	See Wan	See bei Taschburun	See an der Südostseite des kleinen Ararat
Kohlensaures Natron	0,861	0,98	3,70
Chlornatrium	0,938	4,99	21,36
Schwefelsaures Natron	0,333	0,69	5,57
Schwefelsaures Kali	0,055	—	—
Kohlensaure Talkerde	0,055	—	—
Kieselerde	0,018	—	—
Eisenoxyd	Spur	—	—
	2,260	6,66	30,63
Wasser	97,740	93,34	69,37
	100,000	100,00	100,00

Das Wasser einiger Natronseen soll Sesquicarbonate enthalten. Auch in Südamerika sind Natronseen bekannt. Die Soda, welche sich aus denselben absetzt, wird Urao genannt. Bei Merida in Venezuela gewinnt man ansehnliche Mengen derselben. Die Thalsohle, in welcher der dortige See liegt, ist von einer Thonschicht überlagert, in der viele kleine Krystalle vorkommen. Dieselben sind von Boussingault untersucht und Gay-Lussit genannt worden. Sie bestehen aus kohlensaurem Natron, kohlensaurer Kalkerde und Wasser. Ihre Formel ist $NaO, CO_2 + CaO, CO_2 + 5HO$.

Ueber die Bildungsweise des kohlensauren Natrons sind verschiedene Hypothesen aufgestellt worden, die aber den Vorgang nicht mit Sicherheit erklären. Man vermuthet, daß es häufig aus schwefelsaurem Natron durch Einwirkung organischer Substanzen unter Ausscheidung von Schwefelwasserstoff gebildet wird. In vielen Fällen ist es unzweifelhaft ein Product der Zersetzung von Natronfeldspath oder von basaltischen Gesteinen.

4. Gewinnung.

Die Gewinnung der natürlichen Soda, welche nur gesammelt zu werden braucht, ist sehr einfach. In Ungarn häuft man die Ausblühungen oder die nach Austrocknung der Seen zurückbleibenden Salzkrusten mit hölzernen Krücken zusammen und bringt sie dann in Magazine. Das auf solche Weise gewonnene Product, welches Szek genannt wird, ist durch Erde sehr verunreinigt, von der es getrennt werden muß. Man laugt es zu diesem Zweck in hölzernen Bottichen

aus, verdampft die erhaltene braune Lösung in Pfannen von Eisenblech oder in Kesseln von Gußeisen, röstet das ausgeschiedene Salz in Flammöfen bis keine brenzlichen Dämpfe mehr entweichen und bringt es dann in glühenden Fluß. Sobald das Salz geschmolzen, wird es aus dem Ofen gezogen, nach dem Erkalten zerschlagen und in Fässer verpackt. Die so bereitete Soda wird dann Szekso, das heißt Szeksalz genannt. Sie bildet steinharte Stücke von bläulich weißer Farbe.

In Aegypten werden die reinen Sodakrusten besonders eingesammelt und ohne Weiteres in den Handel gebracht. Die mit Sand vermischte Soda behandelt man dagegen auf folgende Weise. Sie wird vermittelst einer Quetschmühle fein zerrieben. Das erhaltene Mehl übergießt man dann in hölzernen Kasten mit Wasser und rührt fleißig um bis die löslichen Bestandtheile vom Wasser aufgenommen sind. Darauf läßt man die Lauge absetzen und zapft sie klar in Reservoirs ab, aus denen Krystallisirbehälter von 2 Meter Länge und 1 Meter Breite gespeist werden. Man füllt diese Behälter 0,06 Meter hoch mit Lauge an, die man in denselben durch Einwirkung der Sonnenstrahlen so weit verdunsten läßt, daß nur eine geringe Menge Mutterlauge zurückbleibt, in welcher sich die fremden Salze anhäufen. Indem man diese Lauge verloren giebt, erzielt man eine reinere Soda. Letztere scheidet sich in Gestalt kleiner Krystalle aus, welche an der Sonne getrocknet werden.

5. Verbrauch.

Die natürliche Soda ist fast überall durch die künstliche, deren Fabrikation in neuester Zeit einen enormen Aufschwung genommen hat, verdrängt worden. Der Verbrauch der ersteren ist jetzt verschwindend klein gegen den der letzteren. Man wendet jene fast nur noch in den Ländern an, in welchen sie producirt wird. Sie dient daselbst zur Darstellung von Seife und von Glas.

Aegyptische Soda (Trona) wird noch in erheblichen Mengen ausgeführt, hauptsächlich nach Venedig, wo sie zur Fabrikation von Glasperlen dient. Zum Theil kommt sie in eigenthümlicher Form in den Handel. Sie wird nämlich fein zerrieben, mit reinem, feinem Quarzsand aus der Wüste vermengt, dann befeuchtet und in Ziegelform gebracht.

Die Production der natürlichen Soda hat in Ungarn bedeutend abgenommen. Daselbst wurden im Jahre 1852 noch ungefähr 17000 Centner Szekso gewonnen, dagegen im Jahre 1861 nur noch etwa 8000 Centner.

Nahe bei Merida in Columbien sammelt man im Sommer ungefähr 1600 Centner Urao.

Ueber die Größe der Production anderer Fundorte ist unseres Wissens nichts bekannt gemacht worden.

6. Qualität.

Die natürliche Soda enthält mehrere fremde Salze, namentlich Kochsalz und Glaubersalz in erheblichen Mengen, wie aus folgender Zusammenstellung von Analysen ersichtlich ist.

Im ungarischen Szekso fand **Volland**:

Kohlensaures Natron . . .	89,8 Proc.
Chlornatrium	4,3 „
Schwefelsaures Natron . .	1,6 „
Phosphorsaures Natron . .	1,5 „
Kieselsaures Natron . . .	1,6 „
Kohlensaure Talkerde, Kohlensaure Kalkerde, Eisenoxyd . . . ., Kieselerde . . . ., Schwefelsaures Kali . .	1,0 „
	99,8 Proc.

In ägyptischer Trona fand **Th. Remy**:

Anderthalb kohlensaures Natron . . .	47,292 Proc.
Einfach kohlensaures Natron	18,430 „
Chlornatrium	8,160 „
Schwefelsaures Natron	2,147 „
Kieselsaures Natron	0,288 „
Zweifach kohlensaure Kalkerde . . .	0,200 „
Zweifach kohlensaure Talkerde, Borsaures Natron . . ., Organische Materien . . .	Spuren
In Wasser unlösliche Bestandtheile (kohlensaure Erden, Eisenoxyd, Kieselerde)	4,106 „
Wasser	19,669 „
	100,292 Proc.

In ostindischer Soda fand **Pfeiffer**:

Sand und Kieselsäure . .	34,65 Proc.
Eisenoxyd	1,08 „
Thonerde	0,26 „
Kalkerde	0,16 „
Talkerde	0,30 „
Natron	22,59 „
Kali	2,65 „
Kohlensäure	16,00 „
Schwefelsäure	4,01 „
Chlor	0,79 „
Wasser	17,59 „
	100,08 Proc.

Bei den folgenden Analysen von **Trona**, welche sich aus Seen abgesetzt hatte, scheinen nur die Hauptbestandtheile berücksichtigt worden zu sein.

	In 100 Thln. enthält			
	die ägyptische Trona		die armenische Trona aus dem	
	nach Laugier	nach Klaproth	See bei Taschburun	See am kleinen Ararat
			nach Abich	
Kohlensaures Natron . .	22,44	32,6	22,91	18,4
Schwefelsaures Natron .	18,35	20,8	16,05	77,4
Chlornatrium	38,64	15,0	51,49	1,9
In Wasser unlösliche Stoffe	6,00	—	—	—
Wasser	14,00	31,6	9,88	1,2
	99,43	100,0	100,33	98,9

Im südamerikanischen Urao fand Boussingault:

Kohlensäure	41,2
Natron	39,0
In Wasser unlösliche Stoffe	1,0
Wasser	18,8
	100,0

Der Handelswerth der natürlichen Soda ist abhängig von der Quantität des in ihr enthaltenen an Kohlensäure gebundenen Natrons, welche sich leicht durch volumetrische Untersuchung, nämlich durch Sättigung einer bestimmten Menge der Probe mit titrirter Schwefelsäure oder Kleesäurelösung bestimmen läßt. Das Nähere über die zur technischen Prüfung alkalischer Substanzen allgemein anwendbaren Methoden werden wir bei Betrachtung der Pottasche und Sodaasche im folgenden Abschnitt mittheilen.

Zweite Abtheilung.

Die chemischen Producte, welche in nicht natürlich vorkommenden anorganischen Materialien fertig gebildet enthalten sind.

In diese Abtheilung gehören die Producte, welche von den Pflanzenaschen geliefert werden, nämlich:

I. Die Pottasche.

II. Die Sodaasche oder Pflanzensoda.

III. Der Kelp oder Varech.

Um diese Aschenproducte kennen zu lernen, müssen wir zunächst die Pflanzenaschen im Allgemeinen betrachten. Wegen des großen wissenschaftlichen Interesses und der fundamentalen Wichtigkeit der sich daran knüpfenden Fragen für die wirthschaftliche Existenz der Menschheit halten wir es gerechtfertigt, ausführlicher darauf einzugehen, als es zum bloßen Studium der Aschenproducte streng genommen nöthig wäre.

Die Pflanzenaschen.

Alle Pflanzen enthalten außer den organischen Bestandtheilen, die bei ihrer unendlichen Mannigfaltigkeit doch nur aus drei bis sechs Elementen, nämlich: Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nebst Stickstoff, Schwefel und Phosphor bestehen, verschiedene anorganische, welche theilweise zu ihrer Existenz nothwendig sind. Bei der Verbrennung der Pflanzen bilden diese anorganischen Bestandtheile die Hauptmenge der Asche. Bevor wir zur näheren Besprechung derselben übergehen, theilen wir, um die Verhältnisse anschaulich zu machen, in den hierneben eingefügten Tabellen I., II. und III. eine Zusammenstellung von Aschenanalysen mit.

Die Landpflanzen oder Luftpflanzen erhalten ihre Nahrung aus der Luft und aus dem Boden. Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff werden naturgemäß denselben fortwährend theils direct, theils durch Vermittelung des Bodens in Form von Kohlensäure, Wasser und Ammoniak aus der Atmosphäre, durch welche sie überdies mit freiem Sauerstoff umgeben sind, zugeführt;

ihre übrigen Bestandtheile müssen diese Pflanzen ausschließlich dem Boden entnehmen. Auf Boden, in welchem die in der Atmosphäre fehlenden Bestandtheile der Luftpflanzen nicht enthalten sind, können dieselben nicht wachsen, und sie verkümmern auf Boden, welcher diese Bestandtheile in ungenügenden Mengen enthält. Feuerbeständige Basen, welche im Boden mit anorganischen Säuren verbunden vorkommen, findet man in den Pflanzen großentheils mit organischen durch den Vegetationsproceß gebildeten Stoffen, hauptsächlich Säuren, vereinigt. Bei der Verbrennung der Pflanzen werden diese organischen Körper zerstört, indem kohlensaure Salze entstehen, die man mit den anderen anorganischen Bestandtheilen in der Asche findet. Dennoch liefern Pflanzen oder Pflanzentheile, welche viel Kieselsäure oder Phosphorsäure, die nicht mit anorganischen Basen gesättigt sind, enthalten, zuweilen Asche, welche frei von Kohlensäure ist, weil diese Säure von jenen beim Glühen ausgetrieben wird. Der in den stickstoffhaltigen Pflanzentheilen enthaltene, nicht mit Sauerstoff verbundene Schwefel geht zum Theil bei der Verbrennung verloren und bleibt zum Theil in Form von schwefelsauren Salzen in der Asche zurück. Der Phosphor liefert dreibasische phosphorsaure Salze.

Die Wasserpflanzen erhalten ihre Nahrung von den Substanzen, welche im Wasser, in dem sie leben, gelöst sind. Nach mehreren Analysen der Aschen von Pflanzen, welche ganz unter dem Wasser leben, bleibt es zweifelhaft, ob dieselben ebenfalls anorganische Salze, welche sie aufnehmen, zersetzen, um deren Basen in organische Verbindungen überzuführen. Die Wichtigkeit dieser Frage erheischt, daß wir dieselbe etwas näher betrachten.

K. Petter fand in der Asche von Bachwasserfaden (*Cladophora glomerata*, Nr. 89 der vorstehenden Tabellen) 43,655 Proc. Kalkerde und 26,229 Proc. Kohlensäure, während die bei 110° getrocknete Pflanze 15,6 Proc. fertig gebildete, durch Essigsäure ausziehbare kohlensaure Kalkerde enthielt und 23,15 Proc. Asche lieferte. Hieraus berechnet sich, daß auf je 100 Thle. Asche schon 67,39 Thle. kohlensaure Kalkerde oder 37,74 Thle. Kalkerde mit 29,65 Thln. Kohlensäure fertig gebildet in der Pflanze enthalten waren. Die zur Gewinnung von 100 Thln. Asche erforderliche Pflanzenmenge enthielt also 29,65 — 26,229 = 3,421 Thle. Kohlensäure mehr, als sich in der Asche wiederfand. Diese Menge von Kohlensäure, welcher 4,36 Kalkerde und 4,71 Kieselsäure äquivalent sind, ist bei der Verbrennung ausgetrieben worden. Zieht man 4,71 Kieselsäure von den in der Asche gefundenen 7,822 ab, so sind die übrig bleibenden 3,112 Thle. zusammen mit der vorhandenen Phosphorsäure und Schwefelsäure mehr als ausreichend, um die in der Pflanze nicht an Kohlensäure gebundenen 43,655 — 37,74 = 5,915 Thle. Kalkerde nebst allen übrigen Basen zu neutralisiren. Wenn man nun auch in Betracht ziehen will, daß vielleicht ein Theil der Schwefelsäure und der Phosphorsäure nicht fertig gebildet oder als organische Verbindungen in der Pflanze enthalten war und erst bei der Verbrennung der letzteren entstand oder frei wurde, so haben doch die bisherigen Untersuchungen ergeben, daß dieser Theil im Verhältniß zur gesammten Menge jener Säuren nicht erheblich sein kann. Man ist deshalb mindestens zu der Vermuthung berechtigt, daß die in jener Asche enthaltenen anorganischen Basen in den Pflanzen nicht mit organischen Stoffen verbunden waren. Wir bemerken noch, daß die

Phosphorsäure der Asche für die ursprünglich in der Pflanze nicht an Kohlensäure gebundene Kalkerde (5,915 Thle.) ungenügend ist. Die Schwefelsäure beträgt aber fast doppelt so viel, als zur Sättigung des Kalis und des Natrons nöthig; sie ist hiernach zum Theil an Kalkerde gebunden.

Auch die Analyse der Asche von Seegras (*Zostera marina*, Nr. 66 unserer Tabellen) führt zu der Vermuthung, daß die anorganischen Basen in der Pflanze nicht mit organischen Stoffen, vielmehr vollständig mit anorganischen Säuren verbunden waren. Außer der in den Tabellen gegebenen Zusammenstellung hat der Analytiker die Resultate noch in folgender Weise geordnet:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	$3\,CaO$ PO_5	CaO CO_2	CaO	CaO SO_3	MgO	KO SO_3	KCl	$NaCl$	KJ
24,20	0,26	1,79	9,54	5,38	20,45	2,07	1,54	3,81	4,21	20,41	0,83

Kohle	Summe
3,10	97,59.

In vorstehender Gruppirung bleiben frei 24,20 Kieselsäure mit 20,45 Kalkerde, die zur Neutralisirung nur 22,08 Kieselsäure erfordern.

In der Asche von Armleuchter (*Chara foetida*, Nr. 90 und 91 der Tabellen) ist etwas mehr Schwefelsäure und Phosphorsäure enthalten als zur Neutralisation der Alkalien nöthig, während die gefundene Kohlensäure (fast 43 Proc. der Asche) zur Sättigung der großen Menge von Kalkerde (mehr als 54 Proc.) genügt. Die Charen sind häufig dick mit kohlensaurer Kalkerde incrustirt, und es ist wahrscheinlich, daß auch in den untersuchten Pflanzen die ganze Menge der Kohlensäure und der Kalkerde schon als kohlensaure Kalkerde enthalten, und daß die Alkalien mit den anorganischen Säuren verbunden waren.

Die Analysen der Fucaceen (Nr. 92 bis 97 der Tabellen) führen zu widersprechenden Schlüssen. Bei Nr. 92 und 93, *Fucus vesiculosus*, analysirt von James und von Gödechens, finden wir mehr Schwefelsäure als zur Sättigung von Natron und Kali erforderlich ist. Bei Nr. 95, *Fucus nodosus*, analysirt von Gödechens, reicht die Schwefelsäure allein für die Sättigung der Alkalien nicht aus, während sie zusammen mit der Phosphorsäure dazu genügt. Dagegen sind bei Nr. 94 und 96, *Fucus digitatus* und *Fucus serratus*, analysirt von Gödechens, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure zusammen nicht genügend zur Neutralisation von Kali und Natron. Auch bei Nr. 97, *Fucus saccharinus*, analysirt von Witting, wo die Kieselsäure fehlt, reichen Schwefelsäure und Phosphorsäure zur Sättigung der Alkalien bei weitem nicht aus; die untersuchte Asche enthält deshalb eine bedeutende Menge von kohlensaurem Natron, welches aus Verbindungen von Natron mit organischen Stoffen gebildet sein kann.

Witting hat die in Wasser nicht löslichen Bestandtheile dieser Asche von den löslichen getrennt und beide untersucht. Die ersteren betragen 43,02 Proc. der Asche,
die letzteren 56,98 „ „ „
100,00

100 Thle. der in Wasser unlöslichen, aber in Salpetersäure ohne Rückstand löslichen Bestandtheile enthalten:

CaO	MgO	Fe_2O_3	CO_2	PO_5	Summe
38,25	25,49	1,86	31,10	3,11	99,81.

100 Theile der durch Wasser gelösten Substanzen enthalten:

KJ	$NaCl$	KO	NaO	CaO	PO_5	SO_3	CO_2	Summe
1,66	1,17	16,68	28,43	0,47	0,47	31,72	19,27	99,87.

oder zu Salzen gruppirt:

KJ	$NaCl$	CaO,SO_3	KO,SO_3	NaO,SO_3	$3NaO,PO_5$	NaO,CO_2	CO_2	Summe
1,66	1,17	1,14	30,84	29,96	1,07	25,24	8,79	99,87.

25,24 kohlensaures Natron in 100 Thln. giebt 14,38 in 56,98 Thln., welche aus 100 Thln. Asche durch Wasser ausgezogen waren, das heißt: die Asche enthält 14,38 Proc. kohlensaures Natron.

Zur Vergleichung mit vorstehenden Resultaten lassen wir noch die von C. Knaus gemachte Analyse der Asche von Tang aus dem weißen Meere folgen, welche nach Abrechnung von 13,5 Proc. Kohle und von 42,6 Proc. Quarzsand folgende Zusammensetzung ergab:

CaO,SO_3	KO,SO_3	NaO,SO_3	$NaCl$	$NaBr$	NaJ	RO,CO_2*	SiO_3	Summe
7,02	19,43	13,01	25,66	1,32	0,46	27,27	5,83	100,00.

* RO,CO_2 bedeutet kohlensaure Kalkerde, kohlensaure Talkerde nebst Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde und Phosphorsäure.

Während Witting bei großen Mengen von kohlensaurer Kalkerde und kohlensaurer Talkerde noch 14,38 Proc. kohlensaures Natron fand, erhielt Knaus nur kohlensaure Erdsalze, die Alkalien aber gänzlich als schwefelsaure Salze und Haloïdsalze. Wenn die kohlensauren Erden sich schon fertig gebildet in der Pflanze vorfanden, so würde die Analyse von Knaus im Gegensatz zu der von Witting darthun, daß keine organischen Säuren vorhanden waren.

Nach Vorstehendem sind zur Entscheidung der Frage: ob die untergetaucht lebenden Wasserpflanzen allgemein oder unter besonderen Umständen anorganische Salze zersetzen können, um aus deren Basen Verbindungen mit organischen Stoffen zu bilden, noch weitere Untersuchungen erforderlich. Dabei ist zu beachten, was bisher übersehen zu sein scheint, daß bei einem ursprünglichen Gehalt von kohlensaurer Kalkerde in den Pflanzen alle Bedingungen vorhanden sind, um aus schwefelsauren Alkalien kohlensaure zu bilden, wenn vor der Verbrennung verkohlt wird, oder wenn während der Einäscherung die Hitze vor vollständiger Verbrennung der Kohle bis zum Glühen gesteigert wird. Hiernach ist es nöthig, bei der Untersuchung von Pflanzen, welche fertig gebildete kohlensaure Kalkerde enthalten, diese vor der Verbrennung zu extrahiren und zu bestimmen, wenn man volle Sicherheit darüber erlangen will, daß die Analyse der Asche nicht zu falschen Schlüssen führe.

Wir gehen nun zur näheren Betrachtung der Aschenbestandtheile über.

Außer den durch die verschiedene Natur der Pflanzen und Pflanzentheile oder des Bodens bedingten Unterschieden zeigen die bisher ausgeführten Analysen große

quantitative und qualitative Verschiedenheiten der Aschenbestandtheile gleichartiger Pflanzen und gleichartiger Pflanzentheile, für welche noch keine bestimmten Ursachen gefunden sind. Die Bedingungen, von welchen die relative Menge und die Zusammensetzung der Pflanzenaschen abhängt, sind uns also noch nicht vollständig bekannt; das Folgende kann aber als feststehend angenommen werden.

1. Relative Menge der Aschenbestandtheile.

Zahlreiche Untersuchungen haben dargethan, daß die Krautgewächse im Allgemeinen mehr Asche liefern, als die Holzpflanzen, was sich aus dem größeren Saftgehalt der ersteren leicht erklärt.

Ferner haben viele Beobachtungen gezeigt, daß sich die anorganischen Bestandtheile der Pflanzen am meisten in denjenigen Organen anhäufen, welche die Assimilation vermitteln, und in welchen der Vegetationsproceß die größte Thätigkeit entwickelt. So fand Saussure in den Blättern und im Bast der Eiche 36 mal, in der Rinde 30 mal, in den geschälten Aesten 29 mal und im Splint 2 mal so viel Aschenbestandtheile, als im Holz des Stammes. Bei der Weißbuche fand derselbe Chemiker in der Rinde 22 mal und im Splint $1^1/_{10}$ mal so viel Aschenbestandtheile, als im Holz des Stammes. Nach Hertwig liefert die Rinde der Buche 19 mal so viel und die Rinde der Tanne $5^4/_{10}$ mal so viel Asche, als das Holz dieser Bäume.

Außerdem ist in Beziehung auf den Einfluß des Entwickelungszustandes der Pflanzen zu erwähnen, daß Norton in seinen umfassenden Untersuchungen über die Haferpflanze, aus welchen wir einige Analysen (Nr. 76 bis 82 obiger Tabellen) mitgetheilt haben, in allen Theilen der frischen Pflanze mit fortschreitender Reife eine Vermehrung der Aschenbestandtheile gefunden hat. Auch Staffel erhielt bei der Untersuchung des Roßkastanienbaumes (Nr. 12 bis 17 der vorstehenden Tabellen) und des Nußbaumes, aus Holz und Rinde von jungen Trieben und aus Blättern im Herbst mehr Aschenprocente der frischen Substanz als im Frühjahr. Dagegen gab die trockne Substanz von Holz und Rinde im Frühjahr mehr Aschenprocente als im Herbst, während die getrockneten Blätter in beiden Jahreszeiten fast gleiche Aschenprocente lieferten. Diese Verhältnisse erklären sich daraus, daß die Pflanzensubstanz im Frühjahr mehr Wasser enthält und folglich bei der Austrocknung weniger Masse zurückläßt, als im Herbst.

Was endlich den Einfluß der Beschaffenheit des Bodens betrifft, so bemerken wir, daß Way und Ogston bei ihren zahlreichen Untersuchungen in der Regel von Pflanzen derselben Art, wenn sie auf Thonboden gezogen waren, die relativ größte Menge von Asche erhielten. Die auf Kalkboden gezogenen Pflanzen gaben weniger und die auf Sandboden gezogenen am wenigsten Asche.

2. Zusammensetzung der Aschenbestandtheile.

Die Pflanzenaschen enthalten als Hauptbestandtheile in wechselnden Mengen: Kali, Natron, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd mit Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, ferner Chlorkalium und Chlornatrium. Jod und Brom finden sich nur in den Aschen von wenigen Luftpflanzen, welche am Meeresstrande heimisch

sind, bilden aber mit Kalium oder Natrium verbunden wesentliche Aschenbestandtheile der Seegewächse. Geringe Mengen von Fluor sind einige Male nachgewiesen worden. Manganoxyd fehlt fast nie in den Pflanzenaschen; verschiedene andere Metalloxyde wurden ebenfalls in denselben gefunden. Besonders zu erwähnen ist Kupferoxyd, welches im Samen von Weizen und Roggen gefunden wurde, und Zinkoxyd, welches einen Aschenbestandtheil der *Viola calaminaria* bildet, einer Pflanze, die nach Alex. Braun so charakteristisch für das Vorkommen von Zinkerzen ist, daß man bei Aachen nach ihrem Standorte neue Lagerstätten dieser Erze aufsucht. Thonerde wurde bis jetzt nur als Aschenbestandtheil weniger Pflanzen, besonders der Lycopodien, gefunden.

Der Boden, auf welchem die Pflanzen wachsen, hat, gleich wie auf die Menge, so auch auf die Zusammensetzung ihrer Aschenbestandtheile großen Einfluß. Dies läßt sich nach den Analysen von Witting (Nr. 52 bis 59 der vorstehenden Tabellen) vermuthen, durch welche der Kalkgehalt der untersuchten Birken und Buchen von verschiedenen Standorten um so größer gefunden wurde, je mehr Kalk der Boden enthielt, auf dem sie gewachsen waren. Ein vollständiger Beweis für den Einfluß der Zusammensetzung des Bodens ist aber durch vorstehendes Verhältniß nicht geliefert, weil der verschiedene Kalkgehalt der untersuchten Pflanzen auch durch andere Umstände, z. B. durch verschiedene Entwickelungsperioden, bedingt sein könnte. Die Untersuchungen von Staffel über den Roßkastanienbaum und den Nußbaum lassen letzteres als möglich erscheinen. Staffel fand nämlich in den einjährigen Trieben und in den Blättern derselben Individuen jener Bäume im Herbst weit weniger Kali und weit mehr Kalk als im nachfolgenden Frühjahr. Das Holz der einjährigen Triebe des Roßkastanienbaums enthielt am 27. August 1849 dreimal so viel Kalkerde als Kali, während sich am 31. Mai 1850 neunmal so viel Kali als Kalkerde in demselben fand. Bei der Rinde einjähriger Triebe und bei den Blättern waren diese Differenzen kleiner, aber immer noch sehr bedeutend (siehe die Analysen Nr. 12 bis 17). Es wäre aber voreilig, dieses auffallende Verhältniß den verschiedenen Entwickelungsperioden bestimmt zuzuschreiben, denn es könnte auch dadurch bedingt gewesen sein, daß im Herbst das aufgeschlossene Kali größtentheils dem Boden entzogen und zum Wachsthum des Stammes verwendet worden war, also durch Kalk in den jungen Organen vertreten werden mußte, während sich im folgenden Frühjahr für den Vegetationsproceß dieser Organe wieder neu aufgeschlossenes Kali vorfand.

Mit voller Gewißheit ist der Einfluß des Bodens auf die Zusammensetzung der Aschenbestandtheile daraus zu erkennen, daß Pflanzen, welche auf einem Boden von abnormer chemischer Beschaffenheit wachsen, bedeutende Mengen von Körpern aufnehmen, deren sie offenbar nicht bedürfen. So fand z. B. Böttinger 15 Proc. Manganoxyd in der Asche des Holzes einer kränkelnden Fichte, die in der Nähe eines Braunsteinbergwerkes auf manganreichem Boden stand.

Auch durch verschiedene andere Untersuchungen, von denen wir nur die folgenden erwähnen, wurde jener Einfluß des Bodens bestätigt.

Saussure fand, daß die Asche der Fichten vom Mont Breven Talkerde enthielt, welche in der Asche derselben Bäume vom Mont La Salle fehlte. Auch waren die Mengen des Kalis und der Kalkerde in den Bäumen der beiden Stand-

orte sehr verschieden. Das wechselnde Verhältniß jener Basen berechtigt aber nicht zu dem Schlusse, daß dieselben überhaupt in keiner Beziehung zur Entwickelung der Pflanzen stehen; es läßt sich vielmehr das Gegentheil aus den Resultaten der Untersuchung Saussure's, welche wir jetzt folgen lassen, schließen.

Fichtenholz vom Mont Breven lieferte 1,187 Proc. Asche, und in 100 Thln. dieser Asche wurden gefunden:

3,60 Thle. kohlensaures Kali, dessen Kali 0,415 Thle. Sauerstoff enthält,
46,34 „ kohlens. Kalkerde, deren Kalkerde 7,327 „ „ „
6,77 „ kohlens. Talkerde, deren Talkerde 1,265 „ „ „

Summe: 56,71 Thle. kohlensaure Salze, deren Basen 9,007 Thle. Sauerst. enthalten.

Fichtenholz vom Mont La Salle lieferte 1,128 Proc. Asche und in 100 Thln. dieser Asche wurden gefunden:

7,36 Thle. kohlensaures Kali, dessen Kali 0,85 Thle. Sauerstoff enthält,
51,19 „ kohlens. Kalkerde, deren Kalkerde 8,10 „ „ „
— „ kohlensaure Talkerde, — „ „ „

Summe: 58,55 Thle. kohlensaure Salze, deren Basen 8,95 Thle. Sauerst. enthalten.

Der Sauerstoffgehalt der Basen zusammengenommen war also in beiden Fichtenaschen gleich groß, denn die kleine Differenz zwischen den gefundenen Zahlen fällt in die Grenzen der Beobachtungsfehler gut ausgeführter Analysen *). (Liebig, Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur u. s. w., 8te Aufl., Bd I, S. 95.) Will und Fresenius haben dasselbe Verhältniß bei der Untersuchung von Tabakspflanzen beobachtet. In je 100 Theilen Asche der Pflanzen von zwei verschiedenen Standorten fanden sie 24,27 resp. 24,57, also fast gleiche Theile Sauerstoff in der Gesammtmenge der Basen, während die erste dieser Aschen natronhaltig und die zweite frei von Natron war. Auch Berthier erhielt bei der Untersuchung von Tannenholz aus Norwegen und aus der Gegend von Allevard in Frankreich ähnliche Resultate. In der Asche des ersteren fand er 50 Proc., in der des letzteren aber nur 25 Proc. lösliche Salze. Dennoch war die gesammte Sauerstoffmenge der Basen in gleichen Quantitäten beider Aschen gleich groß. Sie betrug nämlich 13,21 Proc. für die Bäume aus Norwegen und 13,19 Proc. für die aus Frankreich. Wenn man von diesen Sauerstoffmengen diejenigen abzieht, welche nach dem Resultat der Analysen auf die anorganischen Säuren fallen, nämlich 0,79 resp. 0,53, so bleiben für die gesammten Pflanzensäuren 12,42 resp. 12,66, also wiederum gleiche Mengen des Sauerstoffs der Basen übrig. (Liebig a. a. O.) Nach Vorstehendem ist zu vermuthen, daß die Luftpflanzen bei freier Entwickelung eine bestimmte, für die einzelnen Individuen derselben Art sich gleich bleibende, relative Menge von Pflanzensäuren, welche ihrer Art eigenthümlich sind, erzeugen, und daß sie die zur Sättigung dieser Säuren erforderliche constante Zahl von Aequivalenten verschiedener Basen, welche zum Theil einander substituiren können, aus dem Boden aufnehmen. Die Gesammtgewichtsmenge

*) Unsere Berechnungen differiren etwas von obigen Zahlen. Da aber die Schlußfolgerung dadurch nicht alterirt wird, so haben wir das Citat ganz unverändert gelassen.

dieser Basen hängt dann von der mit der Bodenbeschaffenheit wechselnden Quote, mit welcher die einzelnen derselben in die Zusammensetzung eintreten, und von deren Aequivalentgewichten ab. Es sind weitere genaue Untersuchungen erforderlich, um zu entscheiden, ob sich das vorstehende Verhältniß zu einem allgemeinen Gesetze gestaltet, ob also — wie sich der große Naturforscher Liebig ausdrückt — eine jede Pflanzenfamilie durch eine gewisse unveränderliche Zahl charakterisirt werden kann, welche der Ausdruck des Sauerstoffgehaltes der Basen ist, die in der Form von pflanzensauren Salzen ihrem Organismus angehören.

Hierbei wirft sich die Frage auf: ob alle oder welche Basen sich gegenseitig vertreten können. Zur bestimmten Beantwortung dieser Frage genügen die bisherigen Untersuchungen nicht. Wir gehen deshalb nicht speciell darauf ein, und bemerken nur in Beziehung auf Kali und Natron, welche uns vorzugsweise interessiren, Folgendes:

Da die beiden genannten Basen in sehr vielen Pflanzenaschen zusammen vorkommen, so könnte man auf eine allgemeine gegenseitige Vertretung derselben schließen. Nun hat aber C. Bischof bei einer ausführlichen Untersuchung über das Verhältniß des Natrons zum Kali festgestellt, daß die früheren Analysen der Pflanzenaschen den Natrongehalt, in Folge der ungenauen Methode seiner Bestimmung aus der Differenz, im Allgemeinen zu hoch angeben. Dennoch sind unter etwa 200 Analysen der Aschen von Pflanzen, die in Binnenländern wachsen, oder von einzelnen Theilen solcher Pflanzen mehr als sechs Siebentel, bei welchen weit mehr Kali als Natron gefunden wurde, und während keine jener Aschen frei von Kali war, enthielt mehr als ein Fünftel derselben nur Kali und kein Natron. Und gerade die Analysen der letzteren sind größtentheils in neuerer Zeit von bewährten Chemikern ausgeführt worden, welche ihre Aufmerksamkeit besonders auf Natron gerichtet hatten. Bischof selbst erhielt aus dem Holze von Buchen und Eichen, die auf natronreichem Boden von Labrador und Albit standen, Asche, welche in dem durch Wasser löslichen Theile nur eine unbestimmbare Spur von Natron enthielt, und im unlöslichen Theile bildete die Natronmenge nur einen kleinen Bruchtheil der Kalimenge. Hiernach kam Bischof zu der Ansicht, daß Kali in den Pflanzen nicht absolut durch Natron vertreten werden könne. Ersteres ist vielmehr für die meisten Luftpflanzen unentbehrlich und wird von denselben vorzugsweise aufgenommen, selbst aus Boden, welcher viel mehr Natron als Kali enthält.

Ein ähnliches Verhältniß scheint bei den Meerwasserpflanzen Statt zu finden. Die bisherigen Analysen von Aschen solcher Pflanzen zeigen, daß dieselben im Allgemeinen ebenso viel Kali als Natron aufnehmen, und daß bei mehreren die Kalimenge überwiegend groß ist, obgleich das Meerwasser, in welchem sie wachsen, etwa zwanzigmal soviel Natron als Kali enthält. Hierbei ist noch zu beachten, daß bei vielen Analysen jener Aschen ein zu großer Kochsalzgehalt gefunden ist, weil die Pflanzen vor der Verbrennung nicht von anhängendem Meerwasser befreit wurden. Dieser Umstand ist von erheblicher Bedeutung, da manche jener Pflanzen, wie z. B. die Fucaceen, nachdem sie an die Luft gebracht worden sind, alsbald zu einer lederartigen Masse eintrocknen, die bedeutende Mengen von Meerwasser zurückhält. Um die hieraus folgenden Fehler zu vermeiden, hat Witting bei der Untersuchung von *Fucus saccharinus*, Nro. 97 unserer Tabellen, die

Pflanzen vor der Verbrennung durch Abspülen mit destillirtem Wasser gereinigt und von dem anhaftenden Meerwasser befreit. Er glaubt dabei so sorgfältig verfahren zu haben, daß keine erheblichen Mengen von löslichen Substanzen, welche der Pflanze eigenthümlich zugehören, entführt werden konnten. Der Kochsalzgehalt der Asche war sehr gering; er betrug nur wenige Procente von demjenigen, welcher bei den anderen Untersuchungen der Fucaceen gefunden worden ist. Hiernach scheint es, daß ein großer Theil des in den Aschen der Meerespflanzen gefundenen Kochsalzes in vielen Fällen diesen Pflanzen nicht eigenthümlich angehört, vielmehr nur mechanisch an denselben gehaftet hat.

Es giebt jedoch mehrere Familien von Pflanzen, welche vorzugsweise Natron aufnehmen; sie sind am Strande des Meeres und der Salzseen oder in den Salzsteppen heimisch. Man kann dieselben Natronpflanzen nennen, um sie von den Pflanzen zu unterscheiden, welche vorzugsweise Kali aufnehmen und denen also der Name: Kalipflanzen zukommt.

Die Bestandtheile der Pflanzenaschen sind theilweise löslich und theilweise nicht löslich in Wasser. Der lösliche Theil besteht nur aus Salzen mit alkalischen Basen. Das kohlensaure und das schwefelsaure Kali oder Natron, sowie eine geringe Menge von kieselsauren Alkalien und die Verbindungen von Chlor, Jod und Brom mit den Alkalimetallen lassen sich durch Wasser aus den Pflanzenaschen ausziehen. Im unlöslichen Theile dieser Aschen finden sich die kohlensaure und die phosphorsaure Kalkerde und Talkerde, welche sich leicht in Säuren lösen, sodann die Thonerde, die Metalloxyde und die Hauptmenge der Kieselsäure. Letztere ist auch in Säuren unlöslich. Wenn die Asche kohlensaure Kalkerde enthält, so bleibt eine verhältnißmäßige Menge von kohlensaurem Kali bei Behandlung derselben mit kaltem Wasser lange Zeit ungelöst, weil die genannten beiden Salze in hoher Temperatur eine Verbindung bilden, die nur langsam durch Wasser zersetzt wird. Nach Liebig giebt aus diesem Grunde die Asche von Buchenholz nicht mehr als die Hälfte ihres kohlensauren Kalis, und die Asche von Fichtenholz, wie die Tabaksasche, welche sehr viel kohlensaure Kalkerde enthält, häufig gar kein kohlensaures Kali an kaltes Wasser ab, wenn dasselbe kurze Zeit darauf einwirkt. Nur bei lange dauernder Behandlung kann diesen Aschen durch Wasser ihr Kali vollständig entzogen werden.

Die Pflanzenaschen können nach ihren überwiegenden Bestandtheilen in drei Gruppen, nämlich in alkalische, erdige und kieselige Aschen eingetheilt werden. Um diese Eintheilung anschaulich zu machen, entnehmen wir aus „Liebig's Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie“ die folgende Zusammenstellung von Beispielen:

Nachstehende Aschen enthalten:	Salze von Kali und Natron	Salze von Kalkerde u. Talkerde	Kieselerde
1. Alkalische Aschen.			
Asche von Maisstroh	71,00	6,50	18,00
„ „ weißen Rüben	81,60	18,40	—
„ „ Runkelrüben	88,00	12,00	—
„ „ Kartoffelknollen	85,81	14,19	—
„ „ *Helianthus tuberosus* . . .	84,30	15,70	—
2. Erdige Aschen.			
Asche von Tabak, Havanna	24,34	67,44	8,30
„ „ „ deutschem	23,07	62,23	15,25
„ „ „ in künstlichem Boden gezogenem	29,00	59,00	12,00
„ „ Erbsenstroh	27,82	63,74	7,81
„ „ Kartoffelkraut	4,20	59,40	36,40
„ „ Wiesenklee	39,20	56,00	4,90
3. Kieselige Aschen.			
Asche von Haferstroh mit Samen	34,00	4,00	62,00
„ „ Weizenstroh	22,00	7,20	61,05
„ „ Gerstenstroh mit Samen . . .	19,00	25,70	55,03
„ „ Roggenstroh	18,65	16,52	63,89

Die Aschen, welche nur geringe Mengen von Alkalisalzen enthalten, finden in der Landwirthschaft als Dünger nützliche Verwendung; diejenigen, welche reich an solchen Salzen sind, werden auch als chemische Producte oder als Material zur Darstellung solcher Producte benutzt. Letztere liefern:

I. Pottasche, deren Hauptbestandtheil kohlensaures Kali ist,

II. Sodaasche oder Pflanzensoda, deren Hauptbestandtheil kohlensaures Natron ist, und

III. Kelp oder Varech, dessen Hauptbestandtheile schwefelsaure Alkalien, Chlorkalium und Chlornatrium sind, nebst erheblichen Mengen von Jod und Brom an Alkalimetalle gebunden.

Die Pottasche wird aus Luftpflanzen des Binnenlandes, die Sodaasche aus Luftpflanzen des Strandes der Meere und Salzseen sowie der Salzsteppen, und der Kelp aus Meerwasserpflanzen gewonnen.

Der Handelswerth der beiden ersten Arten von Pflanzenaschen und der durch Reinigung daraus resultirenden Producte hängt bei den meisten Anwendungen

nur von ihrem Gehalte an kohlensaurem Alkali ab. Dessen quantitative Bestimmung durch die Gewichtsanalyse ist schwierig, zeitraubend und für viele Consumenten unausführbar. Dagegen kann man durch die Maßanalyse oder Titrirmethode, welche in neuerer Zeit hauptsächlich von Mohr zu einem sehr umfassenden und wichtigen Theile der analytischen Chemie ausgebildet worden ist, leicht und rasch zum Ziele gelangen. Dabei werden die Alkalien durch Sättigung mit titrirten, das heißt verdünnten Säuren von festgestelltem Gehalt bestimmt. Dieses Verfahren bezeichnet man mit dem Namen „Alkalimetrie". Ebenso benutzt man titrirte alkalische Lösungen zur Bestimmung des Gehaltes von Säuren; die hierzu dienenden Operationen nennt man „Acidimetrie".

Wir werden nun vor der speciellen Betrachtung der Aschenproducte diejenigen alkalimetrischen Operationen beschreiben, welche den Fabrikanten und Käufern zur technischen Prüfung jener Producte bekannt sein müssen. Weitere über diesen Zweck hinausgehende Mittheilungen, wie sie zur Ausführung exacter chemischer Untersuchungen nöthig sind, würden den Umfang dieses Werkes zu sehr vergrößern, und wir verweisen deshalb für ein tieferes Studium der Sache auf die schon im Vorwort genannten vortrefflichen Werke von Mohr und von Bolley, welche wir in diesem Abschnitt vielfach benutzt haben.

Die alkalimetrische Prüfung.

Die Bestimmung des Gehaltes alkalischer Producte durch die Titrirmethode wurde zuerst von Descroizilles für die Soda vorgeschlagen. Er gründete sein

Fig. 42. Fig. 43.



Verfahren auf die Sättigung der Base mit Schwefelsäure von bestimmter Verdünnung. Das hierzu nöthige Volum der Säure zeigt die relative Menge der Base an, und die eingetretene Sättigung wird durch die Veränderung einer geeigneten Pflanzenfarbe, welche man zusetzt, leicht erkannt. In der Meinung, daß die concentrirte englische Schwefelsäure immer Monohydrat sei, bildete Descroizilles seine Probesäure, indem er 100 Gramm oder 54 Cubikcentimeter jener Säure mit Wasser bis zum Volum von 1000 Cubikcentimeter oder 1 Liter verdünnte. Um dies auszuführen gießt man in eine Glasflasche, welche bis zu der an ihrem engen Halse angebrachten Marke genau 1 Liter faßt, etwa $^1/_2$ Liter Wasser, setzt darauf 100 Gramm concentrirte Schwefelsäure langsam bei schwenkender Bewegung zu und füllt dann die Flasche, nachdem sich die warm gewordene

Fig. 44.



Mischung wieder abgekühlt hat, genau bis zur Marke mit Wasser an. Die Form der Flaschen, welche man zur Mischung der Probesäure gewöhnlich gebraucht, ist aus Fig. 42 und 43 ersichtlich.

Um bei der Prüfung das Volum der zur Sättigung erforderlichen Probesäure leicht wahrzunehmen, füllt man dieselbe in eine Meßröhre oder Bürette von Glas, welche mindestens 50 Cubikcentimeter faßt und in 100 Grade von je $^1/_2$ Cubikcentimeter eingetheilt ist. Fig. 44 giebt das Bild einer solchen von Gay-Lussac eingeführten Bürette, welche von Mohr durch Hinzufügung eines hölzernen Fußes und eines Blaserohres, vermittelst dessen der Ausfluß genau geregelt werden kann, verbessert ist. Wir verdanken Mohr außerdem verschiedene neue Apparate zu alkalimetrischen Untersuchungen, von denen besonders die sogenannte Quetschhahnbürette, die wegen ihrer Bequemlichkeit allgemeinen Eingang in die Laboratorien gefunden hat, hervorzuheben ist. Sie besteht aus einer cylindrischen Glasröhre, welche in fünftel oder zehntel Cubikcentimeter getheilt ist. Ihr unteres Ende ist in eine angeschwellte Spitze ausgeblasen, an welche eine Röhre von vulcanisirtem Kautschuk von etwa 0,04 Meter Länge zum Schließen der Bürette wasserdicht befestigt ist. In das untere Ende der Kautschukröhre ist eine spitz ausgezogene dünne Glasröhre eingesteckt. Der Schluß der Kautschukröhre wird durch Zusammenpressen vermittelst eines Quetschhahnes aus hart

gezogenem rundem Messingdraht von etwa 0,003 Meter Dicke bewirkt, welcher durch Druck auf zwei Griffplättchen leicht geöffnet werden kann. Die Einrichtung dieser Bürette ist ohne Weiteres aus den Figuren 45, 46, 47, 48, 49 und 50 zu erkennen.

Fig. 45.

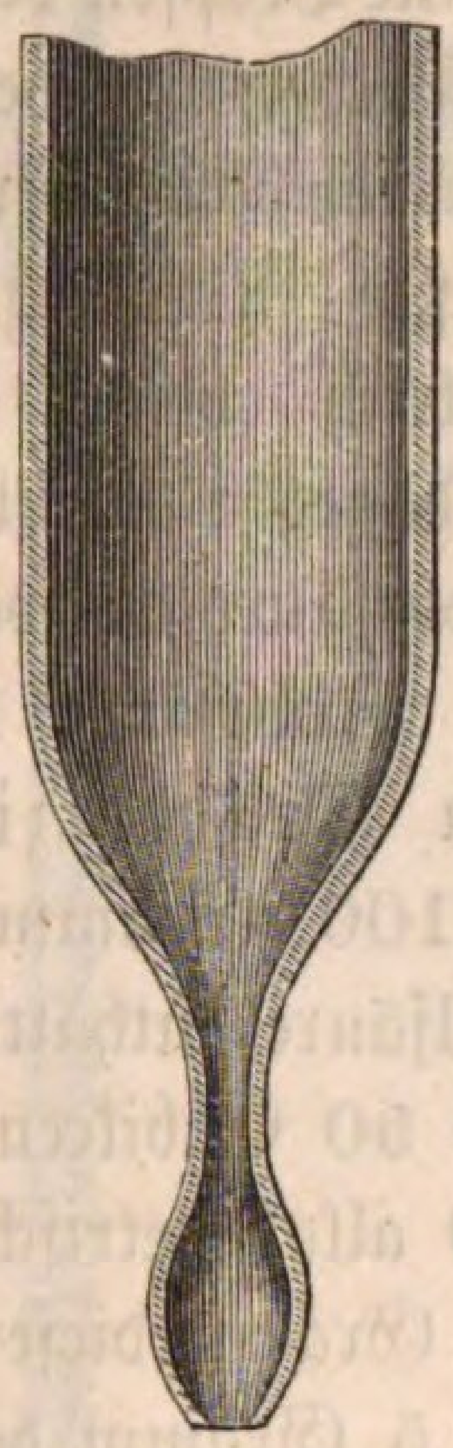


Fig. 46.

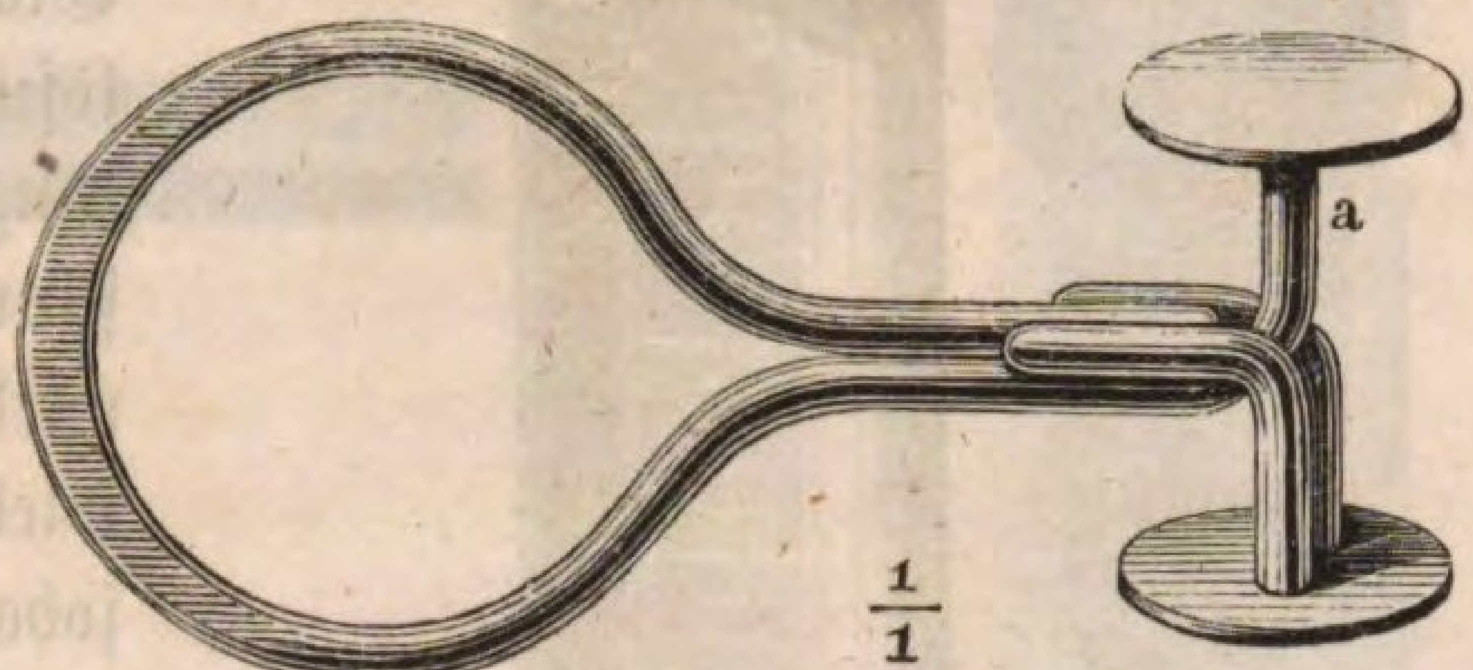
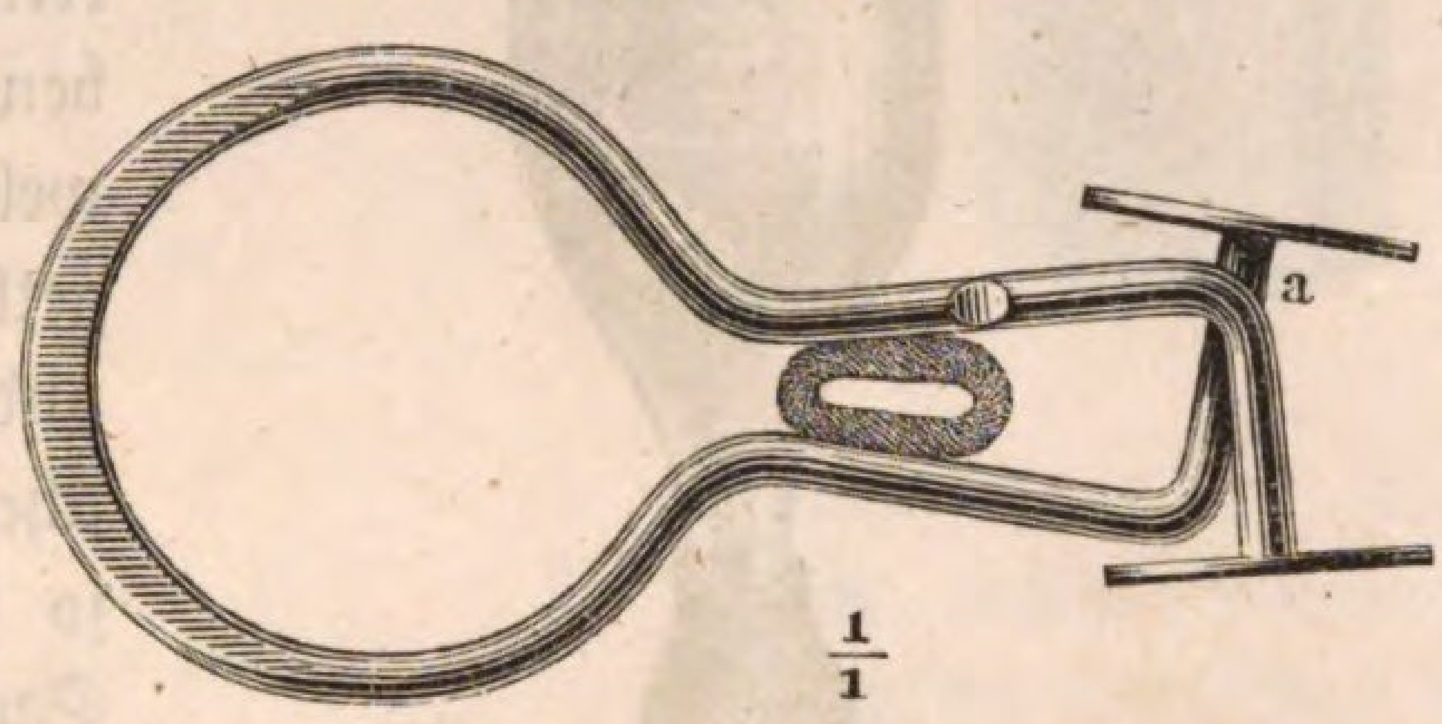


Fig. 47.



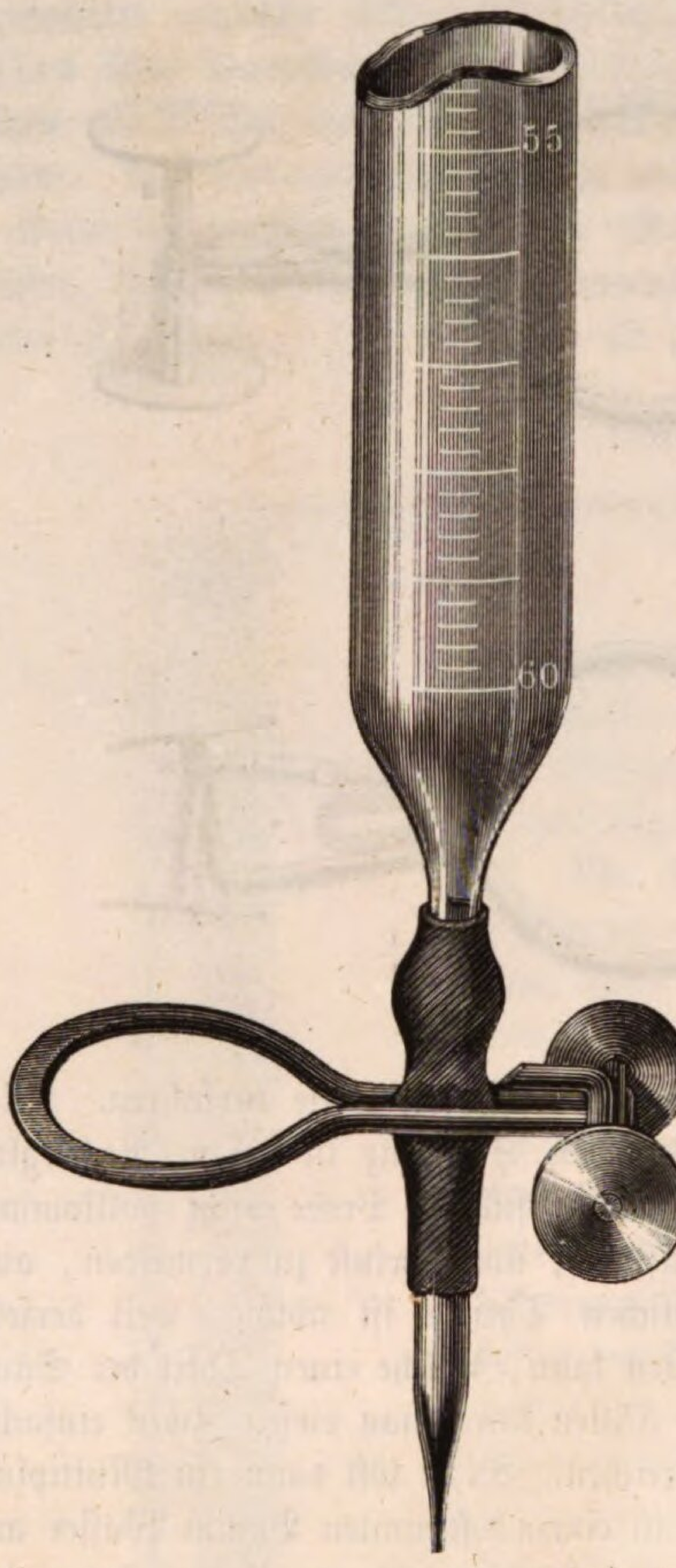
Bei Ausführung der Prüfung wird auf folgende Weise verfahren. Man löst 5 Gramm der zu untersuchenden alkalischen Substanz in einem Becherglase durch 100 Cubikcentimeter Wasser auf. Wenn sich die Probe nicht vollkommen löst, so muß man filtriren und den Rückstand, um Verlust zu vermeiden, auswaschen. Die Ausscheidung des unlöslichen Theiles ist nöthig, weil derselbe kohlensaure Kalkerde oder Talkerde enthalten kann, welche einen Theil der Säure in Anspruch nehmen würden. In vielen Fällen kann man diesen Zweck einfacher durch Decantation als durch Filtration erreichen. Man löst dann ein Multiplum der zur Prüfung dienenden Menge Alkali in einem bestimmten Volum Wasser auf, läßt die Lösung durch Absetzen sich klären und gebraucht zur Untersuchung den entsprechenden aliquoten Theil derselben.

Man färbt die Lösung blau mit etwas Lackmustinctur, welche durch wiederholte Extraction von Lackmusstücken mit destillirtem Wasser bereitet wird. Der erste Auszug enthält das freie Alkali des Lackmus, und wird deshalb nicht gebraucht, oder durch Zusatz von Säure, bis seine Farbe violett wird, neutralisirt. Die Lackmustinctur hält sich nur in offenen Flaschen, welche nicht vollständig gefüllt sind.

In die durch Lackmustinctur gefärbte Lösung der Probe gießt man die titrirte Säure unter Umrühren, anfangs ziemlich rasch, — sobald aber die blaue Farbe der Flüssigkeit durch frei werdende Kohlensäure in eine violette übergeht, setzt man die Säure langsam und zuletzt nur tropfenweise zu, bis Sättigung eintritt, bei welcher

die violette Farbe durch einen überschüssigen Tropfen von Säure in eine zwiebelrothe verwandelt wird. Um den Sättigungspunkt leichter zu erkennen, benutzt man nach Descroizilles gegen Ende der Operation blaues Lackmuspapier, auf welches mit Hülfe eines Glasstabes kleine Tropfen der Probelösung aufgestrichen werden. So lange dadurch eine von freier Kohlensäure veranlaßte Röthung eintritt, wird der Strich beim Trocknen wieder blau; dagegen bleibt er roth, sobald die Probesäure vorwaltet.

Fig. 48.



Da die Probesäure nach der Vorschrift von Descroizilles in jedem Liter 100 Gramm concentrirte Schwefelsäure enthält, so haben wir in je 50 Cubikcentimetern, welche in 100 alkalimetrische Grade getheilt sind, 5 Gramm dieser Säure; und da ferner 5 Gramm der alkalischen Substanz genommen werden, so sagt uns die Prüfung, daß diese Substanz zur Sättigung eine gleich große Gewichtsmenge von concentrirter Schwefelsäure erfordert, wenn 100 alkalimetrische Grade der Probesäure gebraucht werden, oder daß je ein alkalimetrischer Grad einen Gewichtstheil concentrirte Schwefelsäure anzeigt, als nöthig zur Sättigung von 100 Gewichtstheilen der untersuchten Substanz. Die Grade von Descroizilles bedeuten also Procente Schwefelsäure vom Gewicht des alkalischen Körpers.

Das Aequivalent des Schwefelsäuremonohydrats ist nun 49, dasjenige des einfach kohlensauren Natrons 53 und dasjenige des einfach kohlensauren Kalis 69,12. Daraus ergiebt sich, daß 1 Theil Schwefelsäuremonohydrat 1,08 Theile kohlensaures Natron oder 1,41 Theile kohlensaures Kali sättigt, daß also theoretisch 1 alkalimetrischer Grad = 1 Proc. Schwefelsäure bei der Prüfung von Soda 1,08 Proc. kohlensaures Natron und bei der Prüfung von Pottasche 1,41 Proc. kohlensaures Kali bedeutet. Die englische Schwefelsäure, welche man nach Descroizilles zur Darstellung der Probesäure anwendet, enthält immer etwas mehr Wasser als das Monohydrat, und 1 Theil derselben sättigt also immer etwas weniger als 1,08 Theile kohlensaures Natron, so daß der Fehler nicht groß ist,

wenn man einen alkalimetrischen Grad für 1 Proc. kohlensaures Natron gelten läßt. Dieses war denn auch in der That früher, namentlich in Frankreich, bei der Werth-

Fig. 49.

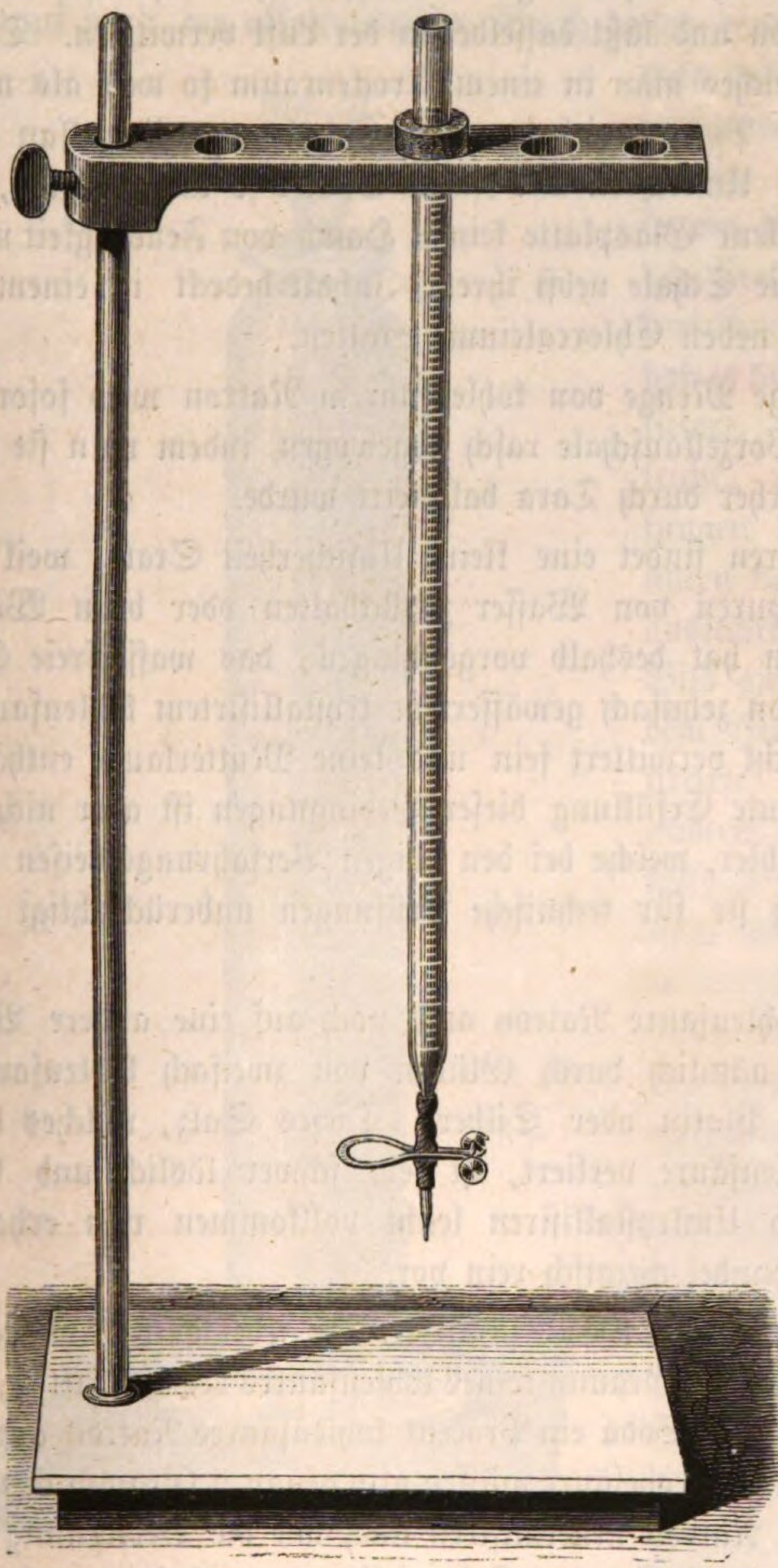


Fig. 50.



bestimmung der Soda üblich, während man bei den anderen alkalischen Producten in der Regel von der Berechnung des Procentgehaltes abstand und sich damit begnügte, die alkalimetrischen Grade als ein relatives Vergleichungsmittel zu benutzen.

Man hätte sich für den Handel und die Fabrikation bei dem Verfahren von Descroizilles befriedigen können, wenn nicht in Folge davon, daß die käufliche concentrirte englische Schwefelsäure, welche niemals Monohydrat ist, einen veränderlichen Wassergehalt hat, die Darstellung einer richtigen Probesäure von beständig gleichem Säuregehalt nach jenem Verfahren unausführbar wäre. Die besondere Bereitung von Schwefelsäuremonohydrat zu diesem Zwecke würde aber zu umständlich und schwierig sein und doch nicht einmal die nöthige Garantie für die Richtigkeit der Probesäure geben, weil jene Säure sehr rasch Wasser aus der Luft anzieht.

Wegen dieser Unsicherheit und Unrichtigkeit des Verfahrens hat sich Gay-Lussac mit der Verbesserung desselben beschäftigt und dabei zwar die Schwefel-

säure als sehr geeignet zur Probesäure beibehalten, aber deren Richtigstellung (Titrirung) auf wasserfreies kohlensaures Natron basirt, welches durch die folgenden Verfahrungsarten chemisch rein erhalten werden kann.

Zunächst bereitet man durch mehrmaliges Umkrystallisiren chemisch reines krystallisirtes kohlensaures Natron und läßt dasselbe an der Luft verwittern. Dabei zerfällt es zu feinem Mehle, welches man in einem Trockenraum so weit als möglich entwässert. Das erhaltene Pulver wird in einer Schale aus Porzellan oder Platin bei starkem Feuer unter Umrühren mit einem Spatel so lange erhitzt, bis eine darüber gehaltene kalte trockene Glasplatte keinen Hauch von Feuchtigkeit mehr annimmt. Dann läßt man die Schale nebst ihrem Inhalt bedeckt in einem geschlossenen Raume, wo möglich neben Chlorcalcium, erkalten.

Die zur Operation nöthige Menge von kohlensaurem Natron wird sofort in einer auf der Wage stehenden Porzellanschale rasch abgewogen, indem man sie dem Gewichte substituirt, welches vorher durch Tara balancirt wurde.

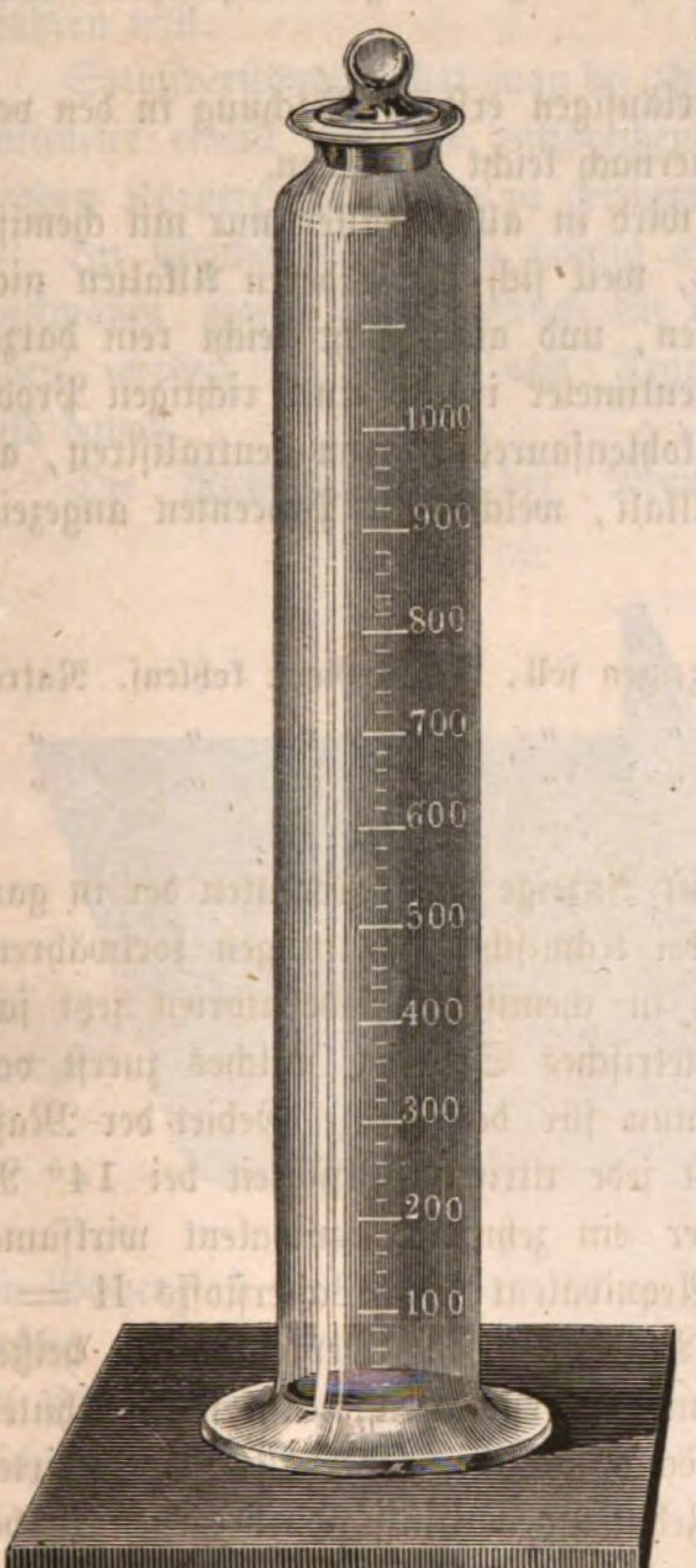
Bei vorstehendem Verfahren findet eine kleine Unsicherheit Statt, weil das erhitzte kohlensaure Natron Spuren von Wasser zurückhalten oder beim Wägen wieder aufnehmen kann. Man hat deshalb vorgeschlagen, das wasserfreie Salz durch die äquivalente Menge von zehnfach gewässertem krystallisirtem kohlensaurem Natron zu ersetzen, welches nicht verwittert sein und keine Mutterlauge enthalten darf. Sicherheit für die absolute Erfüllung dieser Bedingungen ist aber nicht zu erlangen. Indessen sind die Fehler, welche bei den obigen Verfahrungsweisen vorkommen können, so klein, daß sie für technische Prüfungen unberücksichtigt bleiben dürfen.

Man kann das einfach kohlensaure Natron auch noch auf eine andere Weise leicht chemisch rein darstellen, nämlich durch Glühen von zweifach kohlensaurem Natron in einem Tiegel aus Platin oder Silber. Dieses Salz, welches beim Glühen die Hälfte seiner Kohlensäure verliert, ist sehr schwer löslich und kann deshalb durch Auswaschen und Umkrystallisiren leicht vollkommen rein erhalten werden. Auch kommt es im Handel chemisch rein vor.

Die Probesäure wird nach Gay-Lussac so titrirt, daß jeder halbe Cubikcentimeter, welcher einen Grad bildet, 0,05 Gramm reines kohlensaures Natron sättigt, und also bei Anwendung von 5 Gramm Soda ein Procent kohlensaures Natron anzeigt. 100 Grad oder 50 Cubikcentimeter Probesäure müssen also genau 5 Gramm chemisch reines wasserfreies kohlensaures Natron neutralisiren und, wie die Berechnung aus den Aequivalentgewichten zeigt, 4,62 Gramm Schwefelsäuremonohydrat enthalten. Die englische Schwefelsäure hat aber häufig bei 1,83 specifischem Gewicht in 100 Theilen nicht mehr als 92 Theile Schwefelsäuremonohydrat mit 8 Theilen Wasser. Daraus berechnet sich, daß je 50 Cubikcentimeter Probesäure 5,02 Gramm, das ist 2,74 Cubikcentimeter, — oder je 1000 Cubikcentimeter Probesäure 54,8 Cubikcentimeter englische Schwefelsäure enthalten sollen. Nun ist $\frac{1000}{54,8} = 18,25$. Die Probesäure wird also durch Verdünnung von je 1 Volum englischer Schwefelsäure bis auf 18,25 Volum gebildet. Dieses Verhältniß verändert sich mit dem wechselnden Wassergehalt der Schwefelsäure, und deshalb ist die Richtigstellung

der Probesäure nöthig. Da nun die Correction immer nur durch Zusatz von Wasser, niemals aber durch Züsatz von Schwefelsäure (wobei die Beobachtungsfehler viel bedeutender sein würden) geschehen soll, so verdünnt man zunächst ein beliebiges Quantum von englischer Schwefelsäure bis zu seinem 18fachen Volum. Darauf wird der alkalimetrische Werth dieser verdünnten Säure ermittelt, indem man mit derselben 5 Gramm reines kohlensaures Natron sättigt und das hierzu nöthige Volum genau beobachtet. Auf je ein dem verbrauchten gleiches Volum der Probesäure muß zur Richtigstellung derselben so viel Wasser zugesetzt werden, daß es 50 Cubikcentimeter oder 100 Grade liefert. Diese Correction läßt sich sehr leicht, rasch und für technische Prüfungen hinreichend genau in einem von unten nach oben graduirten Mischcylinder ausführen, von welchem Fig. 51 ein Bild giebt. Wenn die nach vorstehendem Verfahren für kohlensaures Natron titrirte Schwefelsäure zur Bestimmung anderer Alkalien, von denen man ebenfalls 5 Gramm zur Probe nimmt, benutzt wird, so zeigen selbstverständlich die verbrauchten Grade nicht direct Procente dieser Alkalien, sondern diejenigen Mengen derselben an, welche gleichen Sättigungswerth mit den durch die Grade repräsentirten Mengen oder Procenten von kohlensaurem Natron haben, das heißt diesen äquivalent sind. Jene Mengen lassen sich vermittelst der zugehörigen Aequivalentgewichte leicht berechnen. Will man diese Rechnung vermeiden und durch die verbrauchten Grade der für kohlensaures Natron titrirten Probesäure direct Procente anderer Alkalien angezeigt haben, so muß man zur Prüfung diejenigen Mengen jener Alkalien verwenden, welche mit 5 Gramm kohlensaurem Natron äquivalent sind.

Fig. 51.



Hiernach hat man zu nehmen:

2,924 Grm. Alkali, wenn die Grade der Probesäure Procente von wasserfr. Natron,
4,445 „ „ „ „ „ „ „ „ „ wasserfr. Kali,
6,520 „ „ „ „ „ „ „ „ „ kohlensaur. Kali
anzeigen sollen.

Manche Fabrikanten und Käufer ziehen es aber vor, die Proben nur in ganzen Grammen abzuwägen, dazu die Menge von 5 Gramm beizubehalten und

für jede einzelne Sorte von Alkali eine besondere Probesäure so zu titriren, daß ihre Grade direct Procente anzeigen. Aus den Aequivalentgewichten berechnet sich, daß bei diesem Verfahren je 50 Cubikcentimeter oder 100 Grade der Probesäure enthalten müssen:

7,903 Grm. Schwefelsäuremonohydrat,	wenn jene Grade	Procente	wasserfr. Natron,
5,199 „	„ „	„ „	wasserfr. Kali,
3,544 „	„ „	„ „	kohlensaur. Kali

bedeuten sollen.

Die Volumverhältnisse, welche zur vorläufigen ersten Mischung in den verschiedenen Fällen passend sind, lassen sich hiernach leicht berechnen.

Die Richtigstellung der Probesäuren wird in allen Fällen nur mit chemisch reinem kohlensauren Natron vorgenommen, weil sich die anderen Alkalien nicht mit der nöthigen Genauigkeit abwägen lassen, und auch nicht leicht rein darzustellen sind. 100 Grade oder 50 Cubikcentimeter irgend einer richtigen Probesäure müssen dann genau so viel normales kohlensaures Natron neutralisiren, als äquivalent ist mit 5 Gramm von dem Alkali, welches in Procenten angezeigt werden soll.

Hiernach müssen:

100° Probesäure,	welche	wasserfr. Natron	anzeigen soll,	8,548 Grm.	kohlens.	Natron
100° „	„	wasserfr. Kali	„ „	5,624 „	„	„
100° „	„	kohlens. Kali	„ „	3,834 „	„	„

sättigen.

Die vorstehende Art der Titrirung zur Anzeige von Procenten der in ganzen Grammen abgewogenen Substanz ist bei technischen Prüfungen fortwährend üblich; sie ist aber bei den Untersuchungen in chemischen Laboratorien jetzt fast ganz verdrängt durch ein rationelles titrimetrisches System, welches zuerst von J. J. Griffin vorgeschlagen wurde und nun für das ganze Gebiet der Maßanalyse gilt. Nach diesem System enthält jede titrirte Flüssigkeit bei 14° R. in je einem Liter entweder ein ganzes oder ein zehntel Aequivalent wirksamer Substanz in Grammen ausgedrückt, das Aequivalent des Wasserstoffs $H = 1$ gesetzt. Diejenigen Flüssigkeiten, welche 1 Aequivalent im Liter enthalten, heißen normale, und die, welche $1/_{10}$ Aequivalent im Liter enthalten, nennt man zehntelnormale. Alle anderen, nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen titrirten Probeflüssigkeiten heißen empirische. Die Zehntelnormalflüssigkeiten dienen zu besonders genauem Austitriren bei Körpern, welche sehr empfindlich reagiren.

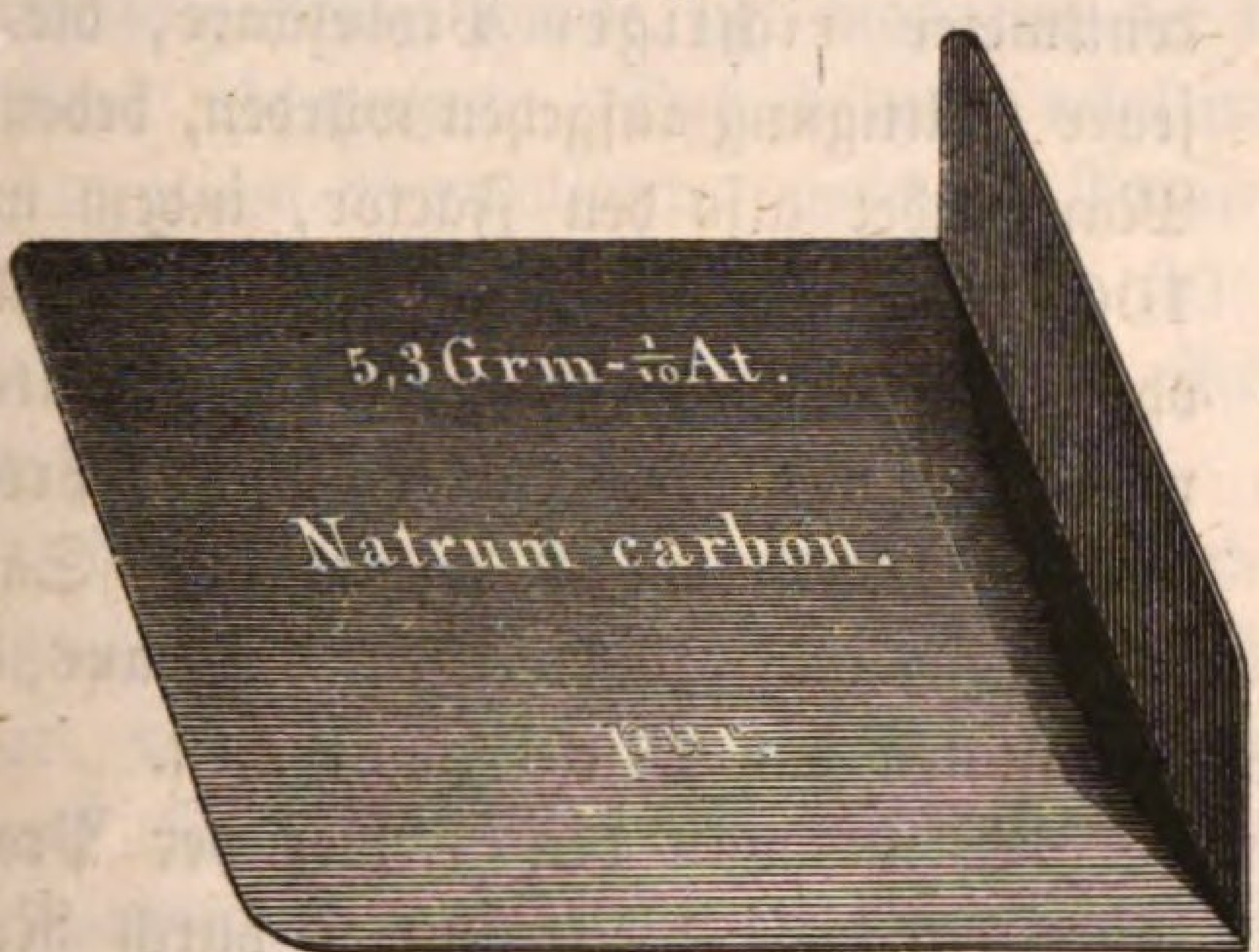
Je 1 Liter normale Probesäure, welches 1 Aequivalent oder 49 Gramm Schwefelsäuremonohydrat enthält, sättigt hiernach 1 Aequivalent Alkali, oder 100 Cubikcentimeter dieser Probesäure sättigen $1/_{10}$ Aequivalent. Wenn also, wie beim Verfahren von Gay-Lussac, je $1/_2$ Cubikcentimeter ein Procent anzeigen soll, so muß $1/_{20}$ Aequivalent des zu bestimmenden alkalischen Körpers zur Probe verwendet werden. Diese Menge ist aber, wegen des beim Abwägen unvermeidlichen Fehlers, in manchen Fällen zu klein. Man unterzieht sich deshalb der Unbequemlichkeit, eine größere Menge von Säure zu gebrauchen, indem man $1/_{10}$ Aequivalent Alkali zur Probe verwendet, wobei dann je ein Cubikcentimeter der Probesäure ein Procent anzeigt.

Hiernach ist zu nehmen:
4,71 Gramm der Substanz, wenn man den Procentgehalt an Kali,
5,61 „ „ „ „ „ „ „ „ Kalihydrat,
6,91 „ „ „ „ „ „ „ „ kohlensaurem Kali,
3,10 „ „ „ „ „ „ „ „ Natron,
4,00 „ „ „ „ „ „ „ „ Natronhydrat,
5,30 „ „ „ „ „ „ „ „ kohlensaurem Natron
erfahren will.

Selbstverständlich hat man bei Zehntel-Normalflüssigkeiten, wenn jeder Cubikcentimeter einem Procente entsprechen soll, nur $1/_{100}$ Aequivalent des zu bestimmenden Körpers zur Probe zu verwenden.

In Geschäften, welche häufig alkalische Substanzen zu prüfen haben, ist es zweckmäßig, eigene Gewichtsstücke für die Abwägung der Proben zu besitzen. Dieselben werden am besten aus Argentanblech dargestellt. Fig. 52 giebt ein Bild davon.

Fig. 52.



Die Richtigstellung der Normalprobesäure kann für technische Prüfungen hinreichend genau mit einer normalen Lösung von kohlensaurem Natron vorgenommen werden, welche für mehrere Titrirungen dient, so daß man die wiederholte Wägung vermeidet. Um eine solche Lösung zu bereiten, wägt man unter Beobachtung des auf S. 206 mitgetheilten Verfahrens 1 Aeq. oder 53 Gramm reines wasserfreies kohlensaures Natron ab, löst dasselbe in einem geräumigen Becherglase auf und gießt die Lösung mit gehörigem Nachspülen in eine Literflasche. Darauf setzt man 150 bis 200 Cubikcentimeter Lackmustinctur zu, füllt die Flasche bei 14^{0} R. bis an die Marke an und mischt die Flüssigkeit durch Schütteln. Ein beliebiges Volum dieser Lösung muß genau ein gleich großes Volum von richtig titrirter Probesäure zur Sättigung erfordern, so daß der geringste Ueberschuß die saure Reaction hervorbringt.

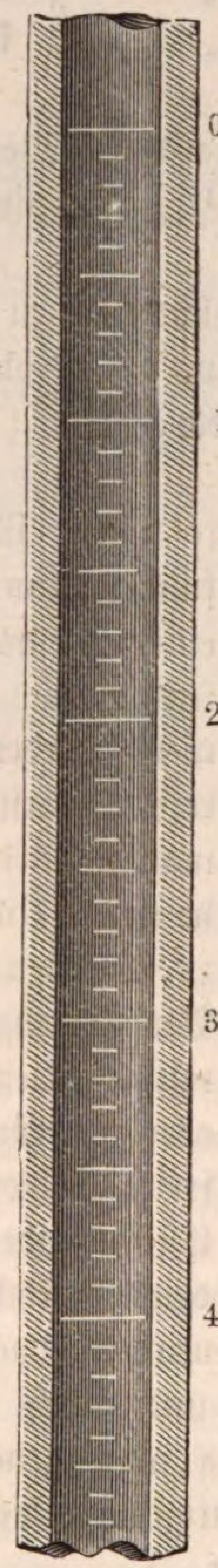
Die Darstellung und Correction der Probesäure wird ebenso ausgeführt, wie auf S. 207 mitgetheilt wurde. Man verwendet bei der Bestimmung der zu corrigirenden Probesäure gerade soviel Natronlösung, als einer einzelnen Probe entspricht, nämlich 100 Cubikcentimeter, welche $1/_{10}$ Aequivalent enthalten. Es ist leicht einzusehen, daß dadurch die unvermeidlichen Beobachtungsfehler unschädlich gemacht werden, weil sie die Grenze der Fehler, welche bei den technischen Proben selbst vorkommen, nicht überschreiten. Wenn man dagegen die Titrirung der Probesäure zur Correction mit einer geringeren Menge von normaler Natronlösung vornimmt, so werden die Fehler der Messungen, welche sich nicht vermindern, relativ bedeutender.

Kleine Fehler der titrirten Lösungen lassen sich in Wirklichkeit schwer verbessern. Bei genauen analytischen Arbeiten ist es deshalb zweckmäßig, solche Fehler durch Rechnung zu corrigiren, nachdem man den Gehalt der annähernd richtigen Probesäure ganz genau festgestellt hat. Zu diesem Zwecke wägt man $^1/_{10}$ Aequivalent, also 5,3 Gramm chemisch reines kohlensaures Natron ab, sättigt es mit der nöthigen Menge der Probesäure und berechnet aus dem Resultat den Factor, mit welchem bei jedem einzelnen Versuche mit dieser Probesäure das gefundene Volum multiplicirt werden muß, um das genau richtige zu erhalten. Dieser Factor muß durch Multiplication mit dem zur Sättigung von $^1/_{10}$ Aeq. kohlensaurem Natron verbrauchten Volum der Probesäure in Cubikcentimetern ausgedrückt, 100 geben, weil dieses Volum 100 Cubikcentimeter richtiger Probesäure, die zu jener Sättigung aufgehen würden, bedeutet. Man findet also den Factor, indem man 100 durch die Zahl der für $^1/_{10}$ Aeq. oder 5,3 Gramm kohlensaures Natron wirklich verbrauchten Cubikcentimeter Probesäure dividirt. Es ist rathsam, die Sättigung zweimal zu machen und aus den Resultaten das Mittel zu nehmen.

Fig. 53.



Fig. 54.



Wenn man den Fehler der Probesäure auf diese Weise immer durch Rechnung corrigirt, so ist keine besondere Sorgfalt nöthig, um ihn möglichst klein zu halten. Man kann dann die annähernde Titrirung mit geringeren Mengen, als wir auf S. 209 angegeben haben, ausführen und braucht höchstens 20 Cubikcentimeter Natronlösung zu verwenden, welche mit einer Vollpipette, von der Fig. 53 ein Bild giebt, in ein weites Becherglas gebracht werden. Die Probesäure saugt man in eine andere, wie Fig. 54 zeigt, in Zehntel-Cubikcentimeter getheilte Meßpipette und läßt sie dann tropfenweise in die mit Lackmus gefärbte Natronlösung einfallen, bis die saure Reaction entsteht. Darauf wird die Säure, dem erhaltenen Resultate gemäß, verdünnt.

Es ist klar, daß durch obige Rechnung auch die absolute Unrichtigkeit der

Bürette, das heißt deren Abweichung vom richtigen Maß corrigirt wird, wenn man bei den Prüfungen dasselbe Instrument anwendet, welches zur Feststellung des Werthes der Probesäure diente.

In manchen Fällen, namentlich bei der getrennten Bestimmung des kaustischen und des kohlensauren Alkalis, welche die Anwendung von Chlorbaryum erfordert, ist es zweckmäßig, Normalsalpetersäure anstatt der Normalschwefelsäure zu gebrauchen, weil letztere unlöslichen schwefelsauren Baryt bilden würde. Nach Pincus wird die Normalsalpetersäure am leichtesten und sichersten dargestellt, wenn man als Grundlage der Titrirung die kohlensaure Kalkerde wählt, welche sich als isländischer Doppelspath vollkommen rein und nicht hygroskopisch in der Natur findet. Man verfährt dabei auf folgende Weise. Zunächst wird auf eine beliebig verdünnte Salpetersäure eine kohlensäurefreie Aetzkalilauge so titrirt, daß gleiche Volumina beider sich genau sättigen. Dann bringt man 1 Gramm Doppelspath in eine Kochflasche und gießt ein genau gemessenes, zu dessen Auflösung hinreichendes, Volum jener Salpetersäure hinzu, erwärmt und entfernt die Kohlensäure durch Ansaugen. Nachdem alle Kohlensäure verjagt ist, titrirt man mit der Kalilauge zurück. Um zu erfahren, wie viel von der Säure durch die kohlensaure Kalkerde gesättigt wurde, hat man nur die verbrauchte Kalilösung von der Salpetersäure abzuziehen. Das daraus resultirende Volum Salpetersäure muß zur Bildung von Normalsäure, welche 1 Aequivalent im Liter enthält, durch Verdünnung mit Wasser auf $^1/_{50}$ Liter oder 20 Cubikcentimeter gebracht werden, weil das Aequivalentgewicht der kohlensauren Kalkerde 50 ist und also 1 Gramm derselben $^1/_{50}$ Aequivalent repräsentirt.

Außer dem kohlensauren Natron und der kohlensauren Kalkerde dient jetzt auch die Kleesäure als Grundlage der Alkalimetrie. Sie eignet sich vortrefflich dazu, weil sie sehr leicht chemisch rein dargestellt und genau abgewogen werden kann. Sie ist nämlich in trockenem Zustande unveränderlich; sie zerfließt nicht und verwittert nicht. Außerdem empfiehlt sich die Kleesäure dadurch, daß sie stark sauer ist und der Schwefelsäure in ihrer Wirkung auf Pflanzenfarben kaum nachsteht, daß sie sich aus kochenden Flüssigkeiten nicht verflüchtigt, daß ihre Lösung sich nicht zersetzt, den Gehalt nicht verändert und, wenn sie etwa verschüttet wird, ohne zerstörende Wirkungen eintrocknet.

Die Methode zur Anwendung der Kleesäure ist zuerst von Mohr im Jahr 1852 in der Versammlung deutscher Naturforscher zu Wiesbaden vorgetragen worden. Später, nämlich im November 1854, wurde jene Säure von Astley Price als alkalimetrisches Mittel empfohlen.

Die krystallisirte Kleesäure ($C_2O_3 + 3aq. = 63$) kommt ziemlich rein im Handel vor. Sie enthält etwas kleesaure Kalkerde und saures kleesaures Kali. Das erste dieser Salze bleibt beim Auflösen der Kleesäure zurück, das zweite geht zuletzt schwer in die Lösung über. Wenn man auch das zweite Salz zurückläßt, so erhält man aus der Lösung reine Krystalle von Kleesäure. Zu deren Darstellung verfährt man nach Mohr auf folgende Weise.

Man übergießt rohe Kleesäure in einem Kolben mit soviel lauwarmem destillirtem Wasser, daß beim Auflösen unter Umschwenken ein großer Theil der Säure ungelöst zurückbleibt. Die Lösung wird dann filtrirt und zur Krystallisa-

tion hingestellt. Die Krystalle läßt man auf einem Trichter oder in der Centrifugalmaschine abtropfen und dann auf Filtrirpapier abtrocknen, bis nicht mehr das geringste Haften einzelner Theilchen an frischem Papier zu bemerken ist.

Das so erhaltene reine Product dient zur Darstellung der Normalkleesäure. Zu diesem Zwecke werden 63 Gramm davon genau abgewogen, in eine Literflasche eingebracht, und dann etwa $^2/_3$ Liter destillirtes Wasser zugesetzt. Sobald die Säure gelöst ist, füllt man die Flasche bei 14° R. bis zur Marke mit Wasser an und mischt, indem man tüchtig schüttelt. Die Normalkleesäure wird bei technischen Prüfungen in derselben Weise zu directen Bestimmungen verwendet, wie die Normalschwefelsäure, mit welcher sie gleichwerthig ist. Für genauere Untersuchungen empfiehlt aber Mohr folgende Restmethode, bei welcher der Einfluß der Kohlensäure, die den Lackmus violett färbt und dadurch die Reaction weniger scharf macht, vollständig vermieden wird. Nachdem die gewogene Substanz mit Zusatz von Lackmustinctur gelöst ist, läßt man aus der Bürette so lange Normalsäure zufließen, bis nach Entwickelung der Kohlensäure die Farbe durch einen kleinen Ueberschuß von Säure zwiebelroth wird. Man vertreibt nun die absorbirte Kohlensäure durch Kochen und giebt dann aus einer anderen Bürette alkalische Normalflüssigkeit, welche frei von Kohlensäure ist, zu, bis die Farbe wieder blau wird. Dazwischen tritt die violette Farbe nur ein, wenn nicht alle Kohlensäure vorher vertrieben war, und in diesem Falle muß deren Erscheinung als das Ende der Operation angesehen werden.

Die von Kohlensäure freie alkalische Normalflüssigkeit kann aus Kali, Natron oder Ammoniak gebildet werden. Ammoniak gewährt den großen Vortheil, daß es sehr leicht rein und namentlich frei von Kohlensäure zu erhalten ist; es hat aber seine Flüchtigkeit gegen sich, welche leicht eine Verminderung des Gehaltes verursacht. Aetzendes Natron hat vor Kali den Vorzug, daß es leichter rein zu haben ist. Dagegen hat es nach der Beobachtung von Mohr den Nachtheil, daß es das Glas weit stärker angreift, als Kali und folglich auf die Büretten zerstörender wirkt. Aus obigen Gründen hat sich Mohr für das Aetzkali entschieden. Bei der Darstellung der Normalkalilösung verfährt man folgendermaßen.

Gereinigtes kohlensaures Kali wird in seinem zehnfachen Gewichte Wasser gelöst, und in einem Kessel aus Gußeisen zum Kochen gebracht. Darauf setzt man dünne Kalkmilch allmälig zu, bis eine filtrirte Probe der Lauge mit überschüssiger Säure keine Kohlensäure mehr entwickelt. Man läßt dann die Flüssigkeit absetzen und zieht sie nach dem Erkalten mit einem Glasheber in gläserne Flaschen über. Der Rückstand liefert nach Zusatz von Wasser eine zweite schwächere Lösung. Auf 2 Theile kohlensaures Kali wird 1 Theil Aetzkalk zur Darstellung der erforderlichen Kalkmilch verwendet.

Die Mischung und Richtigstellung der Normalkalilösung wird mit Hülfe von Normalkleesäure vorgenommen. Dabei kann als Richtschnur das weiter oben über die Correction der Normalschwefelsäure Gesagte dienen.

Bei den alkalimetrischen Bestimmungen ist eine Fehlerquelle zu beachten, nämlich die Verunreinigung der alkalischen Producte mit löslichen Körpern, welche ebenfalls Säure in Anspruch nehmen. Dahin gehören die kieselsauren Alkalien, die häufig in der Pottasche und Soda vorkommen und bei der Titrirung mit be-

stimmt werden.. Ein einfaches Mittel um sie zu beseitigen ist nicht bekannt. Man kann sie aber in den meisten Fällen unberücksichtigt lassen, da sie ebenso wie die kohlensauren Alkalien wirken. Ferner findet sich in der Pottasche zuweilen eine kleine Menge von Schwefelkalium und in der Soda kommen Schwefelnatrium, schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron, die bei der Sättigung zersetzt werden, vor. Dieselben lassen sich dadurch beseitigen, daß man mit der abgewogenen Probe eine kleine Menge von chlorsaurem Kali mengt und in einem Porzellantiegel gelinde glüht. Dabei werden die genannten Körper in schwefelsaure Salze verwandelt.

Vermittelst der beschriebenen alkalimetrischen Methoden kann man die wirkliche Gewichtsmenge nur von demjenigen alkalischen Körper finden, für welchen die Probesäure titrirt wurde, oder für welchen, beim Gebrauch einer einzigen Normalprobesäure, die zur Untersuchung verwendete Gewichtsmenge der Probe gilt. Wenn aber andere alkalische Körper vorhanden sind, so repräsentirt das Resultat der Prüfung nur die Menge jenes ersten Alkalis, welche der Gesammtmenge der letzteren äquivalent ist, läßt uns aber vollkommen im Dunkeln über die Natur dieser Alkalien und darüber, ob dieselben frei oder mit Kohlensäure verbunden sind.

Um zusammen vorkommende freie und kohlensaure Alkalien getrennt zu bestimmen, verfährt man auf folgende Weise. Man löst die abgewogene Probe in Wasser auf, erhitzt die Lösung bis zum Kochen und gießt dann einen Ueberschuß von Chlorbaryumlösung hinzu. Dadurch wird das kohlensaure Alkali unter Ausscheidung von unlöslicher kohlensaurer Baryterde zersetzt und nur das kaustische Alkali bleibt, für die Sättigung wirksam, in der Lösung. Ein Ueberschuß von Chlorbaryum ist dabei ohne Nachtheil, weil die Substitution des kaustischen Alkalis durch kaustische Baryterde das Resultat nicht ändern kann.

Man trennt die Lösung durch Filtration vom Niederschlag und wäscht diesen aus. Darauf bestimmt man das kaustische Alkali durch Sättigung mit Normalsalpetersäure, weil sich bei Anwendung von Schwefelsäure aus dem überschüssig zugesetzten Baryt ein Niederschlag bilden würde.

Zur Bestimmung des kohlensauren Alkalis kann man den Niederschlag von kohlensaurem Baryt verwenden, indem man denselben in einem gemessenen Volum Normalsalpetersäure auflöst und dann den Ueberschuß dieser Säure durch Normalkali bestimmt. Oder man kann zu diesem Zwecke in einer zweiten Probe den Gehalt an kohlensaurem und kaustischem Alkali zusammen bestimmen, und davon das gefundene kaustische abziehen. Das erste Verfahren ist vorzuziehen, wenn in der Probe nur eine geringe Menge von kohlensaurem Alkali enthalten ist, das zweite aber, wenn die Menge des freien Alkalis im Verhältniß zum kohlensauren klein ist. Das zweite Verfahren gewährt den Vortheil, daß die Filtration der barythaltigen Flüssigkeit, bei welcher durch Anziehung von Kohlensäure und Bildung von kohlensaurer Baryterde leicht Fehler entstehen, vermieden und durch Decantation ersetzt werden kann. Zu diesem Zwecke löst man die Probe in einer markirten Kochflasche von etwa 300 Cubikcentimeter Inhalt auf, bringt die Lösung zum Sieden, fällt mit Chlorbaryum, und läßt erkalten. Darauf füllt man die Flasche bis an die Marke mit Wasser an, schüttelt gehörig um, läßt absetzen und zieht dann mit der Pipette einen aliquoten

Theil, etwa die Hälfte der klaren Flüssigkeit, zur alkalimetrischen Bestimmung heraus.

Weit öfter als die besondere Feststellung des Gehaltes an freiem und an kohlensaurem Alkali ist die getrennte Bestimmung des Kalis und des Natrons nöthig, weil in den Pflanzenaschen häufig erhebliche Mengen von Soda vorkommen, und ganz besonders weil die Pottasche jetzt häufig mit Soda verfälscht wird.

Wenn nur kohlensaure Alkalien, aber kein schwefelsaures Kali und Chlorkalium in der Probe enthalten sind, so kann man den gesammten Alkaligehalt durch Titriren mit Normalprobesäure, dann das Kali nach dem Verfahren von Mohr als Weinstein (doppelt weinsteinsaures Kali) bestimmen und daraus durch Rechnung den Natrongehalt finden. Die Kalibestimmung wird auf folgende Weise ausgeführt. Man bringt die gewogene Probe in Lösung, filtrirt, wenn dabei ein Rückstand bleibt, und neutralisirt die Lösung mit gepulverter Weinsteinsäure, welche man aus einem tarirten Glase entnimmt. Darauf bestimmt man das Gewicht der verbrauchten Säure und setzt nochmals eine gleich große Menge derselben der Lösung zu. Die Alkalien sind nun in doppelt weinsteinsaure Salze verwandelt. Man verdampft zur Trockne, läßt vollständig erkalten, zerreibt den Salzrückstand mit kalt gesättigter Weinsteinlösung zu einem Brei, spült diesen auf ein kleines Filter und wäscht mit Weinsteinlösung aus, wobei man den Trichter mit einer Glastafel bedeckt hält, um Verdunstung zu vermeiden. Die Weinsteinlösung zieht alles Natronsalz aus und läßt nur das doppelt weinsteinsaure Kali auf dem Filter zurück. Die vollendete Auswaschung erkennt man leicht durch Zusatz von Normalkali. Zehn Cubikcentimeter gesättigte, durch Lackmus gefärbte, Weinsteinlösung erfordern nur 6 bis 8 Tropfen Normalkali zur Sättigung und werden dadurch blau; so lange das Filtrat mehr Normalkali dazu nöthig hat, enthält es noch doppelt weinsteinsaures Natron.

Nach der Auswaschung bringt man das Filter mit dem Weinstein in ein Becherglas, setzt Lackmustinctur hinzu und erwärmt bis zum Kochen, damit sich der Weinstein größtentheils löse. Darauf giebt man Normalkali zu, bis die alkalische Reaction eintritt. Jeder verbrauchte Cubikcentimeter entspricht $^1/_{1000}$ Aequivalent Kali oder Kalisalz in Grammen ausgedrückt.

Hierbei wird die Weinsteinlösung, mit welcher das Filter benetzt ist, mit bestimmt; aber der dadurch entstehende Fehler ist nach Mohr ganz unbedeutend. Ein Filter von 115 Millimeter Durchmesser, welches man mit Weinsteinlösung benetzte, die unter Bedeckung mit einer Glasplatte ablief, wurde nach Zusatz von Wasser und Lackmus schon durch einen Tropfen Normalkali gebläut.

Wenn die Pottasche Chlor und Schwefelsäure enthält, welche nach Grüneberg auch bei Gegenwart von Natron immer als Kaliumverbindungen darin vorkommen, so wird durch vorstehendes Verfahren die jenen Körpern entsprechende Kalimenge mit bestimmt. Durch Subtraction der gesammten Kalimenge von dem alkalimetrischen Resultate würde man dann den Natrongehalt nicht der Wirklichkeit entsprechend, sondern um die dem Chlor nebst Schwefelsäure äquivalente Menge zu klein finden. In diesem Falle ist also die Methode nur dann anwendbar, wenn man auch diese Körper bestimmt und die denselben entsprechende

Menge Kali von der aus dem Weinstein gefundenen abzieht. Das Verfahren bedarf dann auch einer kleinen Abänderung, die darin besteht, daß man nach dem Zusatz der Weinsteinsäure, welcher nur den vorhandenen kohlensauren Alkalien entspricht, noch eine hinreichende, nach der Bestimmung des Chlors und der Schwefelsäure zu berechnende, Menge von saurem weinsteinsaurem Natron hinzufügt, um den gesammten Kaligehalt der Probe in Weinstein umzuwandeln. Die Weinsteinlösung zieht das Chlornatrium und das schwefelsaure Natron, welches sich dabei bildet, ebenso leicht aus, als das saure weinsteinsaure Natron.

Andere Methoden, welche vorgeschlagen wurden, um kohlensaures Kali und Natron getrennt zu bestimmen, sind so umständlich, daß sie gegen die gebräuchlichen genauen gewichtsanalytischen kaum einen Vortheil gewähren. Wir übergehen sie deshalb und theilen nur noch das folgende aräometrische Verfahren von Pesier mit, welches annähernd richtige, für technische Prüfungen genügende, Resultate geben soll. Es beruht darauf, daß gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali bei gleicher Temperatur ein geringeres specifisches Gewicht hat, als solche Lösung, die außerdem noch schwefelsaures Natron enthält. Eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali kann nämlich nach Pesier nicht nur schwefelsaures Natron aufnehmen, sondern es wird auch durch die Gegenwart des zweiten Salzes die Löslichkeit des ersten vermehrt. Dieses Verhalten hat Pesier zur Construction eines Aräometers benutzt, dessen Scala den Procentgehalt an Natron direct angiebt, wenn 50 Gramm des zu prüfenden Salzes zur Probe verwendet und daraus 300 Cubikcentimeter einer Lösung gebildet werden, welche bei einer bestimmten Temperatur, z. B. 20° C., soviel schwefelsaures Kali enthält, als sie aufnehmen kann. Die Graduirung des Instrumentes wird auf empirischem Wege vorgenommen. Der Punkt, bis zu welchem dasselbe in einer bei der angenommenen Normaltemperatur gesättigten Lösung von reinem schwefelsaurem Kali eintaucht, wird als Nullpunkt bezeichnet. Darauf bestimmt man die von oben nach unten gehende Scala durch Einsenkung des Instrumentes in verschiedene, ebenfalls mit schwefelsaurem Kali gesättigte Lösungen, welche außerdem in je 300 Cubikcentimetern soviel schwefelsaures Natron enthalten, als einem von 5 zu 5 Procent des für die Proben angenommenen Normalgewichtes steigenden Natrongehalt entspricht. Da dieses Normalgewicht zu 50 Gramm festgesetzt ist, so wird ein Natrongehalt von 5 Procent durch 2,5 Gramm Natron oder (weil das Aequivalent vom Natron 31 und das vom schwefelsauren Natron 71 ist) durch $\frac{71 \times 2{,}5 \text{ Grm.}}{31} = 5{,}72$ Gramm schwefelsaures Natron repräsentirt. Die erwähnten zur Graduirung dienenden Lösungen von je 300 Cubikcentimeter müssen also 5,72; $2 \times 5{,}72 = 11{,}44$; u. s. w. bis $8 \times 5{,}72 = 45{,}76$ Gr. schwefelsaures Natron enthalten, um 5; $2 \times 5 = 10$; u. s. w. bis $8 \times 5 = 40$ Proc. Natron zu entsprechen. Der letzte Grad der Scala wird durch eine Lösung bestimmt, welche das für die Proben angenommene Normalgewicht, also 50 Gramm schwefelsaures Natron enthält, entsprechend $\frac{31 \times 50}{71} = 21{,}8$ Gramm Natron oder einem Gehalt von $2 \times 21{,}8 = 43{,}6$ Procent.

Nachdem auf diese Weise die Punkte der Scala, welche den je um 5 Procent steigenden Natrongehalten entsprechen, festgestellt sind, werden die dazwischen liegenden Grade durch Eintheilung mit dem Zirkel bestimmt.

Bei der Darstellung der zur Graduirung dienenden Lösungen verfährt man auf folgende Weise.

Man wägt die entsprechenden Mengen von schwefelsaurem Natron ab, versetzt dieselben mit 20 bis 30 Gramm schwefelsaurem Kali und behandelt die Salzgemenge bei der angenommenen Normaltemperatur mit 270 Cubikcentimeter gesättigter Lösung von schwefelsaurem Kali. Dabei löst sich das gesammte Natronsalz und nach Pesier auch noch ein Theil des schwefelsauren Kalis auf. Etwas schwefelsaures Kali soll zurückbleiben, um Gewißheit darüber zu geben, daß die gebildete Lösung mit diesem Salze gesättigt ist. Man bringt nun alles auf ein Filter, welches sich über einem graduirten Cylinderglas befindet, und wäscht das rückständige schwefelsaure Kali so lange mit concentrirter Lösung von schwefelsaurem Kali aus, bis das Filtrat 300 Cubikcentimeter beträgt.

In den Lehrbüchern, welche die Methode von Pesier aufgenommen haben, findet sich vorgeschrieben, daß die Salzgemenge zur Darstellung der eben jetzt besprochenen Lösungen 50 Gramm wiegen und also aus den nöthigen Mengen von schwefelsaurem Natron durch Ergänzung mit schwefelsaurem Kali bis zu jenem Gewicht gebildet werden sollen. Diese Vorschrift fordert für die geringen Natrongehalte mehr schwefelsaures Kali im Salzgemenge als nöthig ist. Für die höheren Natrongehalte läßt sie vielleicht zu wenig und für den höchsten Natrongehalt, dem 50 Gramm schwefelsaures Natron entsprechen, läßt sie gar kein schwefelsaures Kali zu. Dieses ist offenbar fehlerhaft, wenn die Löslichkeit des schwefelsauren Kalis durch die Gegenwart von schwefelsaurem Natron wirklich erhöht wird, wie Pesier angiebt. Außerdem kann diese Vorschrift und die Weise, in welcher sie sich dargestellt findet, leicht zu der unrichtigen Vorstellung verleiten, daß die Gesammtmengen der einzelnen, zur Ausführung der Graduirung des Instrumentes dienenden, Salzgemenge ein wesentliches Moment seien. Dies ist aber nicht der Fall. Wesentlich sind nur das auf 300 Cubikcentimeter bestimmte Volum jeder einzelnen mit schwefelsaurem Kali gesättigten Lösung und die darin enthaltenen, oben angegebenen Mengen von schwefelsaurem Natron, welche in Beziehung zu dem für die Proben auf je 50 Gramm festgestellten Gewicht stehen.

Zur Prüfung der Pottasche löst man 50 Gramm derselben in wenig Wasser auf. Wenn sich die Probe nicht vollständig löst, so wird filtrirt und der Rückstand ausgewaschen. Darauf übersättigt man die Lösung mit Schwefelsäure, dampft sie in einer Porzellanschale zur Trockne ein und erhitzt die Salzmasse, wenn sie Chlorkalium enthält, bis die Salzsäure ausgetrieben ist. Man hat dann nur noch schwefelsaure und zwar zum Theil doppelt schwefelsaure Salze, weil ein Ueberschuß von Säure verwendet wurde. Die Salzmasse wird nun in heißem Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt. Wenn die Pottasche sehr reich an Kalisalz ist und wenn zur Neutralisation eine erhebliche Menge von kohlensaurem Kali aufgeht, so scheidet sich dabei schwefelsaures Kali aus; anderenfalls muß man dieses Salz zusetzen. Darauf bringt man das

Volum der Lösung auf etwa 270 Cubikcentimeter, filtrirt und wäscht das auf dem Filter bleibende schwefelsaure Kali so lange mit einer concentrirten Lösung desselben Salzes aus, bis das Filtrat 300 Cubikcentimeter beträgt. Letzteres wird dann mit dem Natrometer bei der Normaltemperatur geprüft. Bei hohem Natrongehalt der Pottasche kann es vorkommen, daß der Salzrückstand schwefelsaures Natron enthält. Er wird dann nochmals mit concentrirter Lösung von schwefelsaurem Kali behandelt, der Natrongehalt bestimmt und zu dem vorher gefundenen addirt.

Nach Pesier ist es bei technischen Prüfungen nicht einmal nöthig, das Chlorkalium in schwefelsaures Salz zu verwandeln, weil sein Einfluß auf das Resultat der Prüfung sehr gering sein soll. Man braucht dann also die Pottaschenprobe nur in Wasser zu lösen, mit Schwefelsäure genau zu neutralisiren und die Kohlensäure durch Erwärmung auszutreiben. Mit dieser Lösung verfährt man ohne Weiteres zur Bestimmung des Natrongehaltes, wie oben mitgetheilt wurde. Man erspart dabei die Verdampfung zur Trockne, die zweite Auflösung und die Neutralisation mit kohlensaurem Kali.

Um ferner die Herstellung der Normaltemperatur bei den Proben vermeiden zu können, hat Pesier das Natrometer mit einer zweiten empirischen Scala versehen, vermittelst deren auch bei Beobachtungen in anderen Temperaturen der richtige Natrongehalt abgelesen werden kann.

Nach der früheren Ansicht wird durch vorstehendes Verfahren nur der Natrongehalt ermittelt, und es bleibt unentschieden, in welcher Verbindung sich derselbe findet. Nun sind aber nach neueren Untersuchungen von H. Grüneberg Chlor und Schwefelsäure in der Pottasche immer mit Kalium oder Kali verbunden, so daß das Natron in diesem Product als frei oder mit Kohlensäure verbunden angenommen werden muß.

Wir gehen nun zur Betrachtung der einzelnen Aschenproducte über.

I. Die Pottasche.

1. Chemische Constitution.

Mit dem Namen Pottasche bezeichnet man ein Salzgemenge, dessen wesentlicher Bestandtheil kohlensaures Kali ist, und welches durch Auslaugung von kalihaltigen Pflanzenaschen und Eindampfung der Lauge gewonnen wird. Zuweilen nennt man auch solche Aschen selbst in geschmolzenem Zustande Pottasche.

Das einfach kohlensaure Kali besteht aus:

1 Aeq. Kali	KaO	= 47,12 und
1 „ Kohlensäure.	CO_2	= 22,00
1 Aeq. kohlensaures Kali .	KaO, CO_2	= 69,12

Es enthält also in 100 Theilen 68,2 Kali und 31,8 Kohlensäure.

2. Eigenschaften.

Die Pottasche kommt in verschiedenen Formen im Handel vor. Sie bildet in rohem Zustande eine krümelige, oft feuchte Masse oder harte feste Stücke von brauner Farbe und, wenn sie calcinirt ist, ein weißes, bläuliches oder röthliches, grobkörniges, mit Stücken untermischtes Pulver. Sie kommt auch als eine gesinterte oder geschmolzene steinharte Masse von schwarzgrauer, zuweilen braunrother Farbe vor. Die Pottasche schmeckt stark alkalisch und ist geruchlos. Sie löst sich leicht in Wasser auf, wobei oft eine erhebliche Menge von unlöslichen Bestandtheilen zurückbleibt. Sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließt. Ihre Lösung reagirt alkalisch. Die Pottasche braust mit Säuren. Sie schmilzt bei beginnender Glühhitze.

3. Gewinnung.

Früher glaubte man allgemein, daß die Pottasche, welche man aus Pflanzenaschen darstellt, reinen Gewinn bilde. Diese Meinung ist aber als irrig erkannt worden, nachdem Liebig eine klare und unumstößliche Darlegung der Grundsätze rationeller Landwirthschaft gegeben hat, deren immense Bedeutung für die ökonomischen Bedingungen der Existenz des Menschengeschlechts leider noch nicht vollkommen erkannt und gewürdigt wird. Jenen Grundsätzen gemäß müssen die anorganischen Bestandtheile, welche Lebensbedingung der Pflanzen sind und welche man dem Boden mit den Ernten entzieht, demselben vollständig zurückgegeben werden, um seine Fruchtbarkeit ungeschwächt zu erhalten. Dies gilt besonders auch für das Kali, welches sich in der Regel nur in relativ geringen Mengen im Boden findet. Den Werth, welchen man zu gewinnen vermeint, indem man dem Boden das Kali, welches ihm die Pflanzen entzogen haben, nicht zurückgiebt, sondern als Pottasche verbraucht, verliert man vielfach an den späteren Ernten. Die Größe dieses Verlustes läßt sich bei Betrachtung der folgenden Beispiele leicht ermessen. Nach Liebig sind 52 Kilogramm Kali für die durchschnittliche Weizenernte von einem Hectare, das ist für 2000 Kilogramm Korn mit 5000 Kilogramm Stroh, nöthig oder 1 Kilogramm Kali wird verbraucht zur Bildung von 38,46 Kilogramm Weizenkorn mit 96,15 Kilogramm Weizenstroh. Die Holzpflanzen bedürfen verhältnißmäßig viel weniger Kali. Für 1325 Kilogramm Tannenholz, die auf einem Morgen Waldboden jährlich wachsen, sind nach Liebig 4 Kilogramm Kali nöthig, das heißt: 1 Kilogramm Kali wird zur Bildung von 331,25 Kilogramm Tannenholz gebraucht. Nach Vorstehendem vermindert sich also für je ein Kilogramm Kali, welches man ohne Ersatz einer gewissen Bodenfläche entzieht, deren gesammte Ertragsfähigkeit um 38,46 Kilogramm Weizenkorn mit 96,15 Kilogramm Weizenstroh oder um 331,25 Kilogramm Tannenholz. Selbstverständlich kann sich diese Wirkung nicht offenbaren, so lange noch für die durch andere Umstände bedingten möglichen Ernten ein Ueberschuß von Kali im Boden vorhanden ist, — aber im Laufe der Zeit tritt sie unfehlbar zu Tage.

Hiernach muß die Fabrikation der Pottasche aus Pflanzen, weil sie der Rückgabe des Kalis und anderer Aschenbestandtheile an den Boden entgegensteht, als ein Uebel betrachtet werden, welches heute noch nothwendig scheint.

Glücklicher Weise läßt sich für viele Zwecke die Pottasche durch Soda ersetzen. Auch ist die Zeit nicht mehr fern, in welcher man die Kalisalze des Meeres, und kalihaltige Mineralien, zur Darstellung großer Mengen von Pottasche benutzen wird.

Die Zahl der Pflanzen, aus denen Pottasche gewonnen werden kann, ist groß. Diese Pflanzen liefern durch Auslaugung ihrer Aschen sehr verschiedene Mengen von Pottasche. Darüber sind von Vauquelin, Pertuis, Kirwan, Saussure und Anderen zahlreiche Versuche gemacht worden, nach deren Resultaten die durchschnittliche Ausbeute an Pottasche aus lufttrocknen Pflanzentheilen in folgender Tabelle zusammen gestellt ist.

1000 Theile	Fichtenholz	liefern	0,45	Pottasche
„ „	Pappelholz	„	0,75	„
„ „	Buchenholz	„	1,45	„
„ „	Eichenholz	„	1,53	„
„ „	Buchsbaumholz	„	2,26	„
„ „	Aeste von Platanen	„	2,30	„
„ „	Weidenholz	„	2,85	„
„ „	Rüsterholz	„	3,90	„
„ „	Weizenstroh	„	3,90	„
„ „	Rinde von Eichenästen	„	4,20	„
„ „	Disteln	„	5,00 bis 35,37	Pottasche
„ „	kleine Binsen	„	5,08	Pottasche
„ „	Weinreben	„	5,50 bis 12,45	Pottasche
„ „	Gerstenstroh	„	5,80	Pottasche
„ „	Trockene Buchenrinde	„	6,00	„
„ „	Farrenkraut	„	6,26	„
„ „	große Binsen	„	7,22	„
„ „	Maisstengel	„	17,50	„
„ „	Platanenblätter	„	18,44	„
„ „	Kuhdiestel	„	19,60	„
„ „	Georginenstengel	„	19,98	„
„ „	Bohnenstengel	„	20,00	„
„ „	Sonnenblumenstengel	„	20,00	„
„ „	Brennnesseln	„	25,03	„
„ „	Wickenkraut	„	27,50	„
„ „	Traubenkämme	„	39,80 bis 41,60	Pottasche
„ „	Weizenstengel vor der Blüthe	„	47,00	Pottasche
„ „	Traubenhülsen	„	50,88	„
„ „	Wermuthkraut	„	73,00	„
„ „	Erdrauchkraut	„	79,00	„

Da man früher der Meinung war, die bedeutende Menge von Pottasche, welche verschiedene schnell wachsende Pflanzen liefern, ohne entsprechendes Opfer gewinnen zu können, so hat man versucht, solche Pflanzen, wie z. B. Wermuth und Brennnesseln, zu diesem Zwecke besonders anzubauen. Nach den oben gemachten Mittheilungen brauchen wir kaum zu erwähnen, daß der Boden in kurzer Zeit durch eine solche Cultur erschöpft wird. Ländereien, welche man mit Wermuth bestellt hatte, in der Absicht, den Geldertrag derselben durch Gewinnung von Pottasche zu erhöhen, erlitten dadurch alsbald, indem sie unfruchtbar wurden, eine solche Entwerthung, daß der Verlust viel größer war, als der an der Pottasche gemachte Gewinn.

Auch die Benutzung des auf den Feldern wachsenden Unkrauts zur Gewinnung von Pottasche, welche in Rußland üblich sein soll, ist aus den oben besprochenen Gründen nachtheilig für den Ackerbau. Der rationelle Landwirth pflügt dieses Unkraut unter, oder er verbrennt es auf dem Felde und läßt die Asche dort. Dagegen können Pflanzen, welche auf Boden, der für die Cultur unbrauchbar ist, wild wachsen, mit Vortheil gesammelt und zur Darstellung von Pottasche verwendet werden.

Die größte Menge der Pottasche, welche überhaupt producirt wird, erhalten wir aus dem Holz der Waldbäume. Der durch Wegführung der Producte entstehende Verlust des Bodens an Kali und anderen Aschenbestandtheilen macht sich aus folgenden Gründen bei den Wäldern weniger fühlbar als beim Ackerland.

Viele Wälder liegen an Bergabhängen, von deren Oberfläche beständig Theilchen durch das Regenwasser weggeführt werden. Dadurch kommt nach und nach neues Gebirge und mit demselben neuer Vorrath von anorganischen Nahrungsstoffen für die Pflanzen zu Tage. Dazu kommt, daß die Bäume sehr langsam wachsen, und daß sie im Holz verhältnißmäßig zu seiner Masse bedeutend weniger Kalisalze enthalten, als viele andere Pflanzen. Hieraus folgt, daß zur Gewinnung kleiner Mengen von Pottasche aus Holzpflanzen ein sehr großes Areal des Waldbodens beisteuern muß, dessen Verlust an Aschenbestandtheilen also verhältnißmäßig gering ist. Zur genaueren Beurtheilung dieser Verhältnisse mögen folgende Mittheilungen dienen. Heyer und Vonhausen haben bei einer Untersuchung, aus der wir die Analysen Nro. 60 bis 65 der am Anfang dieser Abtheilung gegebenen Tabellen entnommen haben, die Mengen der Aschenbestandtheile ermittelt, welche dem Waldboden von den Durchschnittserträgen der Kiefer und der Buche entzogen werden. Darnach erhält man jährlich auf einem Hectare:

	Scheitholz	Prügelholz	Stockholz	Reisholz	
von der Kiefer	520,24	102,32	72,00	116,00	großherzogl. hessische Cubikf.
„ „ Buche	171,40	61,80	49,20	88,16	„ „ „

Mit vorstehenden Holzmengen wird, wie sich aus den Resultaten jener Analysen berechnet, dem Boden entzogen durch das:

	Scheitholz	Prügelholz	Stockholz	Reisholz	Summe
von der Kiefer:					
Eisenoxyd	0,0678	0,0202	0,0094	0,0962	0,1936 Kilogr.
Manganoxyduloxyd . .	0,0431	0,0182	0,0060	0,0283	0,0956 „
Kalkerde	5,5517	1,3029	0,7683	3,8970	11,5200 „
Talkerde	0,9313	0,2274	0,1283	1,0046	2,2916 „
Kali	1,3511	0,3466	0,1870	1,4377	3,3223 „
Natron	0,0487	0,0646	0,0067	0,1876	0,3076 „
Kieselerde	0,2701	0,0746	0,0374	0,5188	0,9008 „
Phosphorsäure	0,5579	0,1556	0,0772	1,1342	1,9250 „
Schwefelsäure	0,1182	0,0437	0,0167	0,1640	0,3426 „
Chlor	0,0033	0,0025	0,0004	0,0058	0,0121 „
Kohlensäure	2,1026	0,4870	0,2917	1,7517	4,6330 „
Summe . .	11,0458	2,7433	1,5291	10,2259	25,5442 Kilogr.
von der Buche:					
Eisenoxyd	0,0884	0,0265	0,0254	0,1153	0,2556 Kilogr.
Manganoxyduloxyd . .	0,1572	0,1060	0,0451	0,1153	0,4236 „
Kalkerde	6,7754	3,7424	1,9440	7,8322	20,2940 „
Talkerde	1,7130	1,3251	0,4917	1,7645	5,2943 „
Kali	2,2377	1,2373	0,6423	2,3019	6,4192 „
Natron	0,5259	0,1706	0,1510	0,3554	1,2029 „
Kieselerde	1,0633	0,5463	0,3052	1,6070	3,5218 „
Phosphorsäure	1,0284	0,9500	0,2952	2,0057	4,2793 „
Schwefelsäure	0,0783	0,0544	0,0225	0,1922	0,3474 „
Chlor	0,0112	0,0052	0,0032	0,0211	0,0407 „
Kohlensäure	3,3301	1,7210	0,9551	3,1781	9,1852 „
Summe . .	17,0089	9,8848	4,8807	19,4887	51,2640 Kilogr.

Hiernach verliert je ein Hectare Kiefernwald 3,3223 Kilogramm und dieselbe Fläche Buchenwald 6,4192 Kilogramm Kali mit dem jährlichen Holzertrag. Dagegen werden nach Liebig jedem Hectare Feld durch eine mittlere Weizenernte von 2000 Kilogr. Korn und 5000 Kilogr. Stroh, 52 Kilogr. Kali und durch eine mittlere Roggenernte von 1600 Kilogr. Korn und 3800 Kilogr. Stroh, 40 Kilogr. Kali entzogen, während nach Boichoz ein mit Brennnesseln bepflanzter Hectare mit einer vollen Jahresernte 300 Kilogr. Pottasche liefern würde.

Außer der Holzasche wird die Asche verschiedener Pflanzenstoffe, welche bei

der Darstellung gewisser Producte aus Culturpflanzen abfallen, zur Fabrikation von Pottasche benutzt. In Weinländern gebraucht man zu diesem Zwecke Weinhefen und Weintrestern; in Java werden Kraut und Stengel der Indigopflanzen nach Abscheidung des Farbstoffes dazu benutzt. Die Menge der Pottasche, welche aus diesen Abfällen gewonnen wird, ist im Verhältniß zur Gesammtproduction nicht bedeutend.

In mehreren Ländern Europas verwendet man seit einiger Zeit die Schlempe, welche bei der Gewinnung von Alkohol oder Branntwein aus Rübenzuckermelasse abfällt, zur Darstellung von Pottasche. Aus der Thatsache, daß eine einzige Zuckerfabrik, nämlich die zu Waghäusel in Baden, jährlich etwa 2000 Centner Kalisalze in den Handel bringt, läßt sich die Größe des Schadens beurtheilen, welcher dadurch für die Fruchtbarkeit der Felder entstehen muß. Weit besser wäre es, das gesammte zur Gewinnung dieser Pottasche dienende Material den Feldern zurückzugeben, um sie dadurch fruchtbar zu erhalten. Viele Zuckerfabrikanten, welche ihren Rübenbedarf nicht von fremden, sondern von eigenen Ländereien beziehen, haben auch dieses rationelle Verfahren bereits angenommen, indem sie ihre Felder mit der abfallenden Schlempe begießen.

In Frankreich hat man seit kurzer Zeit angefangen, Pottasche aus dem Schweiß der Wolle von Schafen, welcher eine bedeutende Menge von Kali in organischen Verbindungen enthält, zu gewinnen. Auch dieses Kali wird dem Boden durch die Pflanzen entzogen, welche jenen Thieren zur Nahrung dienen, und sollte demselben vernünftiger Weise zurückgegeben werden.

Nach vorstehenden allgemeinen Mittheilungen gehen wir zur speciellen Betrachtung der Fabrikation der Pottasche über, wobei wir die Gewinnung dieses wichtigen Productes aus Pflanzenaschen, aus Schlempe und aus dem Schweiß der Wolle besonders zu betrachten und dann die Vorschläge, welche zur Darstellung desselben aus Materialien des Mineralreichs gemacht worden sind, zu besprechen haben.

a. Die Gewinnung der Pottasche aus Pflanzenaschen.

Der vorstehende Fabrikationszweig zerfällt in die folgenden fünf Operationen, nämlich:

α. das Einäschern der Pflanzen,
β. die Auslaugung der Asche,
γ. die Verdampfung der Lauge,
δ. die Calcination der rohen Pottasche und
ε. die Reinigung der Pottasche.

Diese Operationen werden wir jetzt einzeln betrachten.

α. Das Einäschern der Pflanzen.

In wenig cultivirten und stark bewaldeten Ländern werden, zu dem alleinigen Zwecke Asche und Pottasche zu gewinnen, bedeutende Mengen von Holz verbrannt und dadurch große Waldungen verwüstet. Dieses Gewerbe betreibt

man besonders stark in Rußland, Illyrien, Ungarn und Amerika an Orten, denen genügende Communicationsmittel zum Transport des Holzes fehlen. In Toskana, wo es früher ebenfalls stark betrieben wurde, hat man es fast vollständig aufgegeben, nachdem zum größten Schaden des Landes ein bedeutender Theil der Wälder dadurch zerstört worden ist und in Folge davon das Holz in jenem, ehemals stark bewaldeten, Theile Italiens einen sehr hohen Preis erreicht hat.

Die Vertheuerung des Holzes, welche unausbleiblich auf die Zerstörung der Wälder folgt, ist ein großer Nachtheil; aber der indirecte Schaden, der durch die vollständige Abholzung der Bergabhänge entsteht, ist unendlich größer. Der Regen spült von den kahlen Flächen in kurzer Zeit alle Dammerde ab, und der nackte Fels, welcher bloßgelegt wird, läßt sich gar nicht mehr oder nur noch mit den größten Opfern von Neuem cultiviren. Das Regenwasser, welches früher in den Waldungen zurückgehalten und vom Boden aufgesogen wurde, darauf als stetige Quellen wieder zu Tage kam und die Flüsse regelmäßig speiste, dieselben zu jeder Jahreszeit schiffbar erhielt und beständige Wasserkräfte lieferte, fließt nach der Abholzung rasch in die Thäler und bringt häufige Ueberschwemmungen hervor, die das Land weit und breit verwüsten, und die seit dem Anfang unseres Jahrhunderts in Südeuropa zum Schrecken der Bevölkerungen geworden sind.

Die Consumtion von Holz zu dem einzigen Zwecke, Asche daraus zu gewinnen, hat glücklicher Weise mit der fortschreitenden Cultur bedeutend abgenommen.

Die Verbrennung des Holzes zur Darstellung von Asche muß an Orten vorgenommen werden, welche gegen den Wind geschützt sind. Am zweckmäßigsten geschieht sie in Gruben, deren Boden und Wände man fest gestampft hat. Die Verbrennung soll nicht lebhaft, sondern langsam vorgehen, weil anderenfalls durch den Luftzug ein Theil der Asche weggeführt und durch die hohe Temperatur Kali verflüchtigt werden würde. Aus diesem Grunde ist es auch vortheilhaft, die zur Verbrennung bestimmten Pflanzen nicht vollkommen zu trocknen.

Asche, welche an ihrem Gewinnungsorte zur Darstellung von Pottasche benutzt werden soll, läßt man pulverförmig, wie sie sich bei der einfachen Verbrennung bildet, und befreit sie nur durch Auslesen von beigemengten Kohlen und anderen fremden Körpern. Wenn dagegen die Asche in rohem Zustande in den Handel gebracht und weit versendet werden soll, so giebt man ihr durch Schmelzung oder Sinterung eine für den Transport geeignetere Form. Es kommen verschiedene Producte dieser Art im Handel vor.

So wird in Schweden und in Smaland rohe geschmolzene Asche dargestellt, welche man Okras oder Ochras nennt. Bei der Gewinnung dieses Productes verfährt man auf folgende Weise. Holzasche, aus der die Kohlen und anderen fremden Körper ausgelesen sind, wird mit Wasser, zuweilen unter Zusatz von etwas Aetzkalk zu einem steifen Teig angemacht. Dann bringt man auf festgestampften Boden eine Lage Fichtenholz und darüber eine Schicht Aschenteig. Diese wird mit einer neuen Lage von Holz bedeckt, dessen Richtung diejenige der unteren Scheite durchkreuzt. Die obere Holzlage wird dann ebenfalls mit Aschenteig bedeckt, auf welchen wiederum Holz kommt und so fort, bis der Scheiterhaufen eine Höhe von mehreren Metern erreicht hat. Nun zündet man denselben an und befördert den Brand so viel als möglich, bis die Asche in glühenden Fluß kommt und auf dem

Boden zusammenläuft. Darnach wird das unverbrannt gebliebene Holz beseitigt und die geschmolzene Asche mit Stangen bearbeitet, an welche sie sich größtentheils anhängt. Sie bildet an denselben dicke, feste, steinharte, schlackenartige Krusten von bläulicher oder schwarzgrauer Farbe, welche nach dem Erkalten mit eisernen Instrumenten abgeschlagen und dann zur Versendung verpackt werden.

In den Karpathen stellt man ein ähnliches Product, die sogenannten „Aschengrieben“, dar, indem man die Holzasche in einen Tannenstamm, der wie ein Trog ausgehöhlt und in geneigte Lage gebracht ist, einbringt, dann den Stamm am unteren Ende anzündet und das Feuer durch aufgelegtes Holz so stark nährt, daß die Asche zu einer schlackenartigen Masse zusammensintert.

In Schlesien wurde früher viel sogenannte „Sinterasche“ durch Verbrennung von Holzstämmen auf Steinlagern dargestellt, wobei man das Feuer so leitete, daß die Asche zusammensintert.

Auch die sogenannte „Kolberger Waidasche“ ist eine durch starke Calcination gesinterte Holzasche. Der Name „Waidasche“ ist von den Händlern eingeführt worden, welche damit ihr Product anzupreisen dachten, weil von den Blaufärbern immer die beste Waare zur Anstellung der Waidküpen gebraucht wurde.

Die „Danziger Waidasche“ bereitet man aus gewöhnlicher Holzasche, die nach Beimischung von 5 Proc. Holzkohlenpulver mit eingedampfter Aschenlauge gleichförmig angefeuchtet wird. Dieses Gemenge calcinirt man in einem Flammofen so lange, bis es nach vollständiger Verbrennung der Kohle zusammengebacken ist. Nach dem Erkalten ist die Masse steinhart, klingend und hat eine bunte, bläulichgraue Farbe. Sie zerfällt an der Luft sehr langsam und läßt sich auch nicht leicht mit Wasser ausziehen.

Ein anderes Rohproduct, welches „Blauasche“ heißt, wird in Polen in Gruben von 1 Meter Tiefe und etwa $1^1/_2$ Meter Länge und Breite, welche in festem dichtem Boden angelegt und mit flachen Steinen verkleidet sind, in folgender Weise dargestellt. Auf dem Boden der Grube breitet man zunächst eine etwa 0,2 Meter hohe Schicht von Holzasche aus und legt dann mehrere Eisenstangen über die Grube hin, auf welche das zur Verbrennung bestimmte Holz gebracht und von unten angezündet wird. Sobald die Flamme durchbricht, mäßigt man sie durch Aufgießen von Aschenlauge. Der Rückstand der verdampfenden Lauge fällt mit der Asche des brennenden Holzes und mit glühenden Kohlen in die Grube und vermischt sich daselbst mit der anfangs eingetragenen Asche. Man legt so lange Holz nach und gießt dann wieder Aschenlauge auf, bis die Grube mit dem flüssigen siedenden Gemenge angefüllt ist. Dann zieht man die größtentheils auf der Oberfläche schwimmenden Kohlen mit einem Haken ab, und läßt die Masse erkalten. Dieselbe erstarrt zu einem festen Klumpen, der zerschlagen und in Fässer verpackt wird. Die reinsten Stücke werden ausgelesen und unter dem Namen „Blaukrone“ besonders verkauft. 12 Klafter Holz und 200 Scheffel Asche sollen etwa 24 Centner Blauasche liefern (Knapp, Lehrbuch der chemischen Technologie).

Die Production der vorerwähnten Aschensorten hat in neuerer Zeit sehr abgenommen, weil es vortheilhafter ist, für den Handel eigentliche Pottasche darzu-

stellen, welche die unlöslichen Aschenbestandtheile, die den Transport vertheuern während sie beim Gebrauch nutzlos sind, nicht enthält.

In den auf hoher Culturstufe stehenden Ländern wird die Hauptmenge der zur Fabrikation von Pottasche und zur Darstellung von Seife dienenden Asche als Abfall bei der Heizung mit Holz oder Holzkohlen gewonnen; in den Weinländern benutzt man auch die Weinhefen dazu. Diese Hefen enthalten viel Weinstein oder zweifach weinsteinsaures Kali, welches sich bei der Einäscherung in kohlensaures Kali verwandelt. Es ist aber vortheilhafter, den Weinstein selbst oder die Weinsteinsäure aus den Hefen abzuscheiden, als dieselben zur Gewinnung von Pottasche zu verwenden. Die Production der Hefenasche hat deshalb bedeutend abgenommen. Man bereitet dieselbe auf folgende Weise:

Die Hefen werden in Fässern gesammelt und einige Tage lang zum Absetzen ruhig stehen gelassen. Darauf zieht man den klar gewordenen Wein ab, und preßt die rückständigen Hefen in Säcken, welche je 18 Kilogramm der schlammigen Masse fassen, stark aus. Nachdem die Hefenkuchen aus den Säcken genommen, werden sie an der Sonne getrocknet, bis sie spröde und leicht zerbrechlich geworden sind, und dann verbrannt. Dies geschieht auf fest gestampftem oder gepflastertem Boden in einem durch lose zusammengestellte Backsteine umgebenen Raum. In die Mitte dieses Raumes bringt man ein Büschel Reisholz, umstellt dasselbe mit Hefenkuchen und zündet es an. Während der Verbrennung legt man nach und nach neue Hefenkuchen hinzu bis etwa 1000 Stück davon verbraucht sind, und erhöht gleichzeitig die umgebende Mauer nach Bedürfniß. Das Feuer muß so unterhalten werden, daß eine vollständige Verbrennung bei nicht zu großer Hitze stattfindet.

Ein trockner Hefenkuchen wiegt durchschnittlich 3 Kilogramm und 1000 Stück oder 3000 Kilogramm trockne Hefen liefern etwa 500 Kilogramm sehr gute Asche, woraus man 250 Kilogramm Pottasche gewinnen kann.

Auch aus Weintrestern wird Asche dargestellt, welche aber von geringerer Güte ist, als die Hefenasche.

Die Pottaschenfabrikanten erhalten die Asche, welche sie brauchen, meist durch Händler zugeführt, von welchen dieselbe in kleinen Partien aufgekauft und gesammelt wird.

Der Handelswerth der Asche hängt vom Verhältniß ihrer in Wasser löslichen Salze zu den unlöslichen und von ihrem Gehalte an kohlensaurem Kali ab. In dieser Beziehung finden bei verschiedenen Baumarten, welche als Brennmaterial dienen können, große Verschiedenheiten statt, wie es aus folgender Zusammenstellung von Analysen zu ersehen ist.

Analysen von Berthier:

	100 Theile Asche von										
	Tannenholz	Fichtenholz	Weißbuchenholz	Weißbuchenkohle	Rothbuchenkohle	Erlenholz	Birkenholz	Lindenholz	Eichenholz	Eichenkohle	Eichenrinde
enthalten in dem in Wasser löslichen Theile:											
Kohlensäure	7,76	2,89		4,43	3,65		2,72	2,96	2,88	4,39	1,45
Schwefelsäure	0,80	1,67		1,30	1,19	1,24	0,37	0,81	0,97	0,90	0,37
Salzsäure	0,08	0,92		0,83	0,85	0,06	0,03	0,19	0,01	0,62	0,04
Kieselsäure	0,26	0,18		0,18	0,16		0,16	0,17	0,02	0,15	0,05
Kali	16,80	4,41		9,12	10,45		12,72	6,55	8,11	9,43	4,33
Natron		3,53		2,14							
Summa . .	25,70	13,60	19,22	18,00	16,30	18,80	16,00	10,68	11,99	15,49	6,24
enthalten in dem in Wasser unlöslichen Theile:											
Kohlensäure	17,17	32,77	26,92	24,43	27,53	25,17	26,04	35,75	34,99	26,91	37,22
Phosphorsäure	3,14	0,91	8,11	7,22	4,77	6,25	3,61	2,51	0,71	6,27	—
Kieselsäure	5,97	4,19	4,05	3,20	4,85	4,06	4,62	1,80	3,36	1,52	1,03
Kalkerde	29,72	38,51	31,31	35,75	35,66	40,76	43,85	46,53	48,41	39,95	47,78
Talkerde	3,28	9,56	6,33	5,70	5,86	2,03	2,52	1,97	0,53	7,15	0,75
Eisenoxyd	10,53	0,09	1,30	0,08	1,25	2,92	0,42	0,09	—	0,09	—
Manganoxyd	4,48	0,36	2,76	5,70	3,77	—	2,94	0,54	—	2,60	6,98
Summa . .	74,29	86,39	80,78	82,08	83,69	81,19	84,00	89,19	88,00	84,49	93,76
in Wasser löslicher Theil .	25,70	13,60	19,22	18,00	16,30	18,80	16,00	10,68	11,99	15,49	6,24
Summa . .	99,99	99,99	100,00	100,08	99,99	99,99	100,00	99,87	99,99	99,98	100,00

Analysen von Hertwig.

	100 Theile Asche von				
enthalten in dem in Wasser löslichen Theile:	Tannenholz	Tannenrinde	Fichtennadeln	Buchenholz	Buchenrinde
Kohlensaures Kali	11,30		} 10,72	11,72	
Kohlensaures Natron	7.42			12,37	
Chlornatrium	} Spur			Spur	
Schwefelsaures Kali			1,95	3,49	
Kieselsaures Kali	—		3,90	—	
Summa	18,72	2,95	16,57	27,58	3,02
enthalten in dem in Wasser unlöslichen Theile:					
Kohlensaure Kalkerde . . .	50,94	64,98	63,32	49,54	64,76
Bittererde	5,60	0,93	1,86	7,74	16,90
Phosphorsaure Kalkerde . . .	3,43	5,03	} 6,35	3,32	2,71
Phosphorsaure Bittererde . . .	2,90	4,18		2,92	0,66
Basisch phosphors. Eisenoxyd .	1,04	1,04	0,88	0,76	0,46
Basisch phosphors. Thonerde . .	1,75	2,42	0,71	1,51	0,84
Basisch phosphors. Manganoxyd	Spur	Spur	—	1,59	—
Kieselerde	13,37	17,28	10,31	2,46	9,04
Summa . .	79,03	95,86	83,43	69,84	95,37
in Wasser löslicher Theil . . .	18,72	2,95	16,57	27,58	3,02
Verlust . .	2,26	1,79	—	—	—
Summa . .	100,01	100,60	100,00	97,42	98,39

Die Holzasche wird oft durch Beimischung fremder Körper verfälscht. Man gebraucht dazu ausgelaugte Asche, Seifensiederäscher, feinen Sand oder auch Asche von Steinkohlen, Braunkohlen und Torf, die keine auflöslichen Salze enthält und durch ihren Gehalt von schwefelsaurer Kalkerde, welche kohlensaures Kali zersetzt, Verlust bringt. Nach Chevallier soll 1 Theil Torfasche 3 Theile Holzasche verderben. Wegen dieser Verfälschungen und wegen der natürlichen Verschiedenheit der Asche ist es nöthig, dieselbe beim Einkauf zu prüfen und sich nicht, wie es häufig geschieht, mit der Beurtheilung nach dem äußeren Ansehen und nach dem Geschmacke zu begnügen. Bei der Prüfung hat man besonders darauf zu achten, daß richtige Durchschnittsproben genommen werden. Zu diesem Zwecke schüttet man die Asche auf einen gereinigten Boden, und schaufelt sie so lange durchein-

ander, bis eine gleichförmige Vermengung erreicht ist. Dann bringt man von verschiedenen Stellen des Aschenhaufens zusammen etwa 1 Kilogramm in eine große Reibschale und mengt in derselben mit dem Pistill von Neuem. Davon werden die Proben genommen.

Eine approximative Schätzung der löslichen Bestandtheile läßt sich leicht vornehmen, indem man 100 Gramm der Asche mit 400 Gramm heißem Wasser übergießt, dann die Masse eine Zeit lang unter Umrühren stehen läßt, auf ein trocknes Filter bringt und den Aräometergrad der ablaufenden Lauge beobachtet. Nach Otto giebt gute Buchenholzasche auf diese Weise eine Lauge von $5^1/_2{}^0$ Bé. Zuverlässig ist vorstehendes Verfahren nicht, weil bei der Lösung verschiedener Salze ungleiche Contraction stattfindet und folglich aus gleichen specifischen Gewichten nicht auf gleichen Salzgehalt der Lösungen geschlossen werden kann.

Um die Menge von Pottasche, welche von der Asche geliefert wird, annähernd zu ermitteln, zieht man eine Durchschnittsprobe von mindestens 20 Gramm mit kochendem Wasser aus, bis die alkalische Reaction aufhört. Die filtrirte Lösung wird in einem gewogenen Schälchen von Porzellan oder besser von Silber verdampft, der Rückstand scharf getrocknet und mit dem Schälchen wieder gewogen. Der Gehalt an kohlensaurem Alkali kann dann in diesem Rückstand nach dem alkalimetrischen Verfahren bestimmt werden.

Wenn man die Asche zur Darstellung von Seife benutzen will, so ist die Kenntniß ihres Gehaltes an löslichen Salzen überhaupt nicht erforderlich; es genügt dann in der Regel die Bestimmung der kohlensauren Alkalien im Ganzen, das heißt die Feststellung des alkalimetrischen Werthes. Nur bei der Darstellung weicher Seife muß man sich versichern, daß die Asche keine erhebliche Menge von kohlensaurem Natron enthält. Um bei der Prüfung gewiß zu sein, daß der Gehalt an nutzbarem Alkali vollständig bestimmt wird, verfährt man nach A. Gräger in den Seifenfabriken auf folgende Weise:

Man bringt von der oben besprochenen größeren Durchschnittsprobe der Asche 10 Gramm in ein Kochfläschchen von etwa 100 Cubikcentimeter Inhalt, setzt dann 2 Gramm Kalkhydrat mit 50 Cubikcentimeter Regenwasser zu, und kocht die Mischung etwa 5 Minuten lang. Dann gießt man dieselbe auf ein Filter und wäscht, nachdem die Lösung abgelaufen ist, den festen Rückstand mit soviel heißem Wasser aus, daß man 100 Cubikcentimeter klare Flüssigkeit erhält, in welcher sich alle löslichen Salze jener 10 Gramm Asche finden, und die dann ganz oder theilweise, wie es dem Gehalt der Probesäure angemessen ist, zur alkalimetrischen Prüfung verwendet wird.

Wir gehen nun zur zweiten Operation über.

β. Die Auslaugung der Asche.

Es ist durch die Erfahrung festgestellt worden, daß Asche nach längerem Liegen an der Luft sich leichter auslaugen läßt und eine größere Ausbeute von Pottasche giebt, als in frischem Zustande. Der Grund dieses Verhaltens liegt wahrscheinlich in dem Umstande, daß kieselsaures Kali in Berührung mit Luft von der darin enthaltenen Kohlensäure zersetzt wird. Vielleicht zerfällt hierbei auch die

früher erwähnte unlösliche Verbindung von kohlensaurem Kali und kohlensaurer Kalkerde, indem sie Wasser aus der Luft aufnimmt.

Aus vorstehendem Grunde verarbeiten die Pottaschenfabrikanten und Seifensieder nur Asche, welche längere Zeit gelagert hat. Dieselbe wird vor der Auslaugung abgesiebt, um Kohlen oder Reste von Holz, die als Brennmaterial benutzt werden können, auszuscheiden. Dies muß geschehen, weil Kohlen einen Verlust von Lauge durch Einsaugung und Holz eine starke Färbung der Lauge verursachen würde.

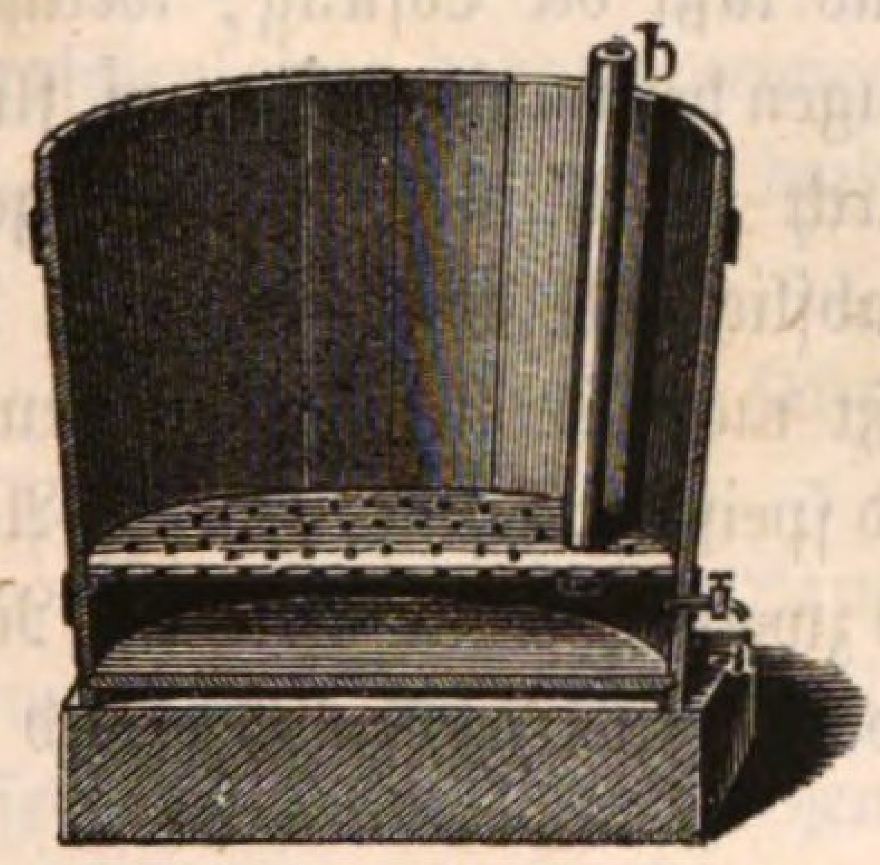
Nach dem Sieben feuchtet man die Asche an, weil sie nicht gleichmäßig vom Auslaugewasser durchdrungen wird, wenn man sie trocken in die Gefäße gebracht hat. In diesem letzteren Falle bilden sich beim Anwässern Höhlungen und Canäle, und das Wasser durchläuft diese falschen Wege. Das Anfeuchten (Nässen oder Netzen) geschieht gewöhnlich in einem flachen, aus starken Bohlen zusammengesetzten Kasten. Die Asche wird im Netzkasten vermittelst einer Gießkanne mit Wasser besprengt und dann gehörig umgeschaufelt.

Das Netzen kann auch auf einer Steinflur vorgenommen werden, auf welcher man aus der Asche einen Haufen bildet, der in der Mitte eine Vertiefung hat. In diese gießt man das zur Anfeuchtung erforderliche Wasser und vermengt dann die Masse mit einer Schaufel.

Man läßt nun die genetzte Asche einen Tag lang liegen, um sicher zu sein, daß sie vor dem Einbringen in die Auslaugegefäße gleichmäßig von der Feuchtigkeit durchdrungen wird.

Die Auslaugung geschieht gewöhnlich in Kübeln aus Tannenholz von etwa 1 Meter Höhe und 1 bis $1\frac{1}{2}$ Meter Durchmesser, welche man „Aescher" nennt. Fig. 55 zeigt deren Einrichtung. Sie sind 0,10 bis 0,15 Meter über dem rechten Boden mit einem durchlöcherten Seihboden versehen, welcher auf Vorsprüngen, die an der inneren Wand befestigt sind, oder auf einem hölzernen Kreuze ruht. Im Seihboden steckt das Rohr *b*. Durch dasselbe entweicht die beim Auslaugen vom Wasser verdrängte Luft, welche sich ohne dieses Rohr einen Weg durch die Asche bahnen müßte. Um das Fortschwemmen der unlöslichen Aschenbestandtheile zu verhindern, wird der durchlöcherte Boden mit einer aus Stroh geflochtenen Matte oder mit einer mehrere Zoll dicken Lage von losem Stroh bedeckt. Darüber legt man gewöhnlich noch ein Tuch aus grober Leinwand, in der Absicht eine reinere Lauge zu erhalten und die ausgelaugte Asche fortschaffen zu können, ohne das Stroh mit hinweg zu nehmen.

Fig. 55.



Zwischen den beiden Böden ist der hölzerne, zum Abzapfen der Lauge dienende Hahn *a* angebracht. Der unter diesem Ablaßhahn liegende Raum füllt sich während der Arbeit nach und nach mit feinen, durch die Strohschicht gehenden Aschentheilchen an und muß deshalb von Zeit zu Zeit gereinigt werden.

Die Aescher stehen nebeneinander auf einem Lager von Balken, und je drei derselben bilden ein zu gemeinsamer Arbeit verbundenes System. Ueber den Aeschern liegt eine mit Zapfen versehene hölzerne Rinne, durch welche sie mit

dem nöthigen Wasser gespeist werden. Unter den Ablaßhähnen laufen zwei Rinnen hinweg. Dieselben führen die Lauge nach zwei in tieferem Niveau liegenden Reservoiren, den sogenannten Sümpfen, die gewöhnlich in die Erde eingegraben und wasserdicht ausgemauert oder mit Bohlen ausgelegt sind. Einer der Sümpfe empfängt die starken siedewürdigen und der andere die schwachen Lösungen, welche zur ersten Ablaugung der Asche verwendet werden. Bei großem Betrieb ist es zweckmäßig, anstatt der Kübel einen viereckigen, aus Bohlen zusammengesetzten, wasserdichten Behälter von etwa 4 Meter Länge, 4 Meter Breite und 3 Meter Höhe anzuwenden, der durch Scheidewände in vier Räume von gleicher Größe getheilt ist. Dessen Fugen werden mit Werg, welches mit Theer getränkt ist, sorgfältig gedichtet. Die übrigen Einrichtungen sind bei diesen Behältern ebenso wie bei den Kübeln.

Die zur Auslaugung bestimmte feuchte Asche wird in kleinen Portionen in die Aescher eingetragen und mit einem leichten hölzernen Stampfer zusammengedrückt. Dabei läßt man für die Flüssigkeit einen Raum von etwa 0,15 Meter Höhe leer.

Die Auslaugung wird in manchen Pottaschensiedereien mit kaltem, in den meisten aber mit heißem Wasser vorgenommen. Im ersten Falle bleibt das bei niedriger Temperatur schwer lösliche schwefelsaure Kali größtentheils zurück, während es im zweiten Falle aufgelöst wird. Wenn man mit kaltem Wasser auslaugt, so erhält man folglich weniger aber stärkere Pottasche, als wenn man heißes Wasser anwendet.

Bei der kalten Auslaugung wird der frisch gefüllte Aescher zuerst mit schwacher Lauge, welche während der früheren Arbeit in einem der Sümpfe gesammelt wurde, vermittelst einer Pumpe gespeist. Nachdem dies geschehen, bleibt der Abflußhahn noch 8 bis 10 Stunden lang geschlossen, damit die Salze Zeit haben, sich aufzulösen. Dann öffnet man jenen Hahn und läßt die Lösung, welche anfangs 20° bis 25° Bé. hat, in den für die Siedelaugen bestimmten Sumpf fließen. Während dieser Zeit wird der Aescher immer durch Nachfüllen von Lauge aus dem zweiten Sumpfe voll gehalten. Nachdem die abfließende Lauge auf die Dichtigkeit von 15° bis 10° Bé. herabgesunken ist, läßt man sie in den anderen, für die schwachen Laugen bestimmten, Sumpf laufen und speist von nun an den Aescher mit Wasser. Gleichzeitig beginnt die Ablaugung des zweiten, inzwischen von Neuem gefüllten Aeschers mit schwacher Lauge, während der dritte ausgeleert und dann mit frischer Asche beschickt wird.

In Mähren stellt man die Aescher in zwei Reihen auf, von denen sich die eine über der anderen befindet. Bei dieser Einrichtung fließen die schwachen Laugen aus der oberen Reihe direct auf die frisch gefüllten Aescher der unteren Reihe ab, aus denen sie dann siedewürdig hervorgehen.

Bei der heißen Auslaugung bedient man sich zur Erwärmung des Wassers eines eisernen Kessels, welcher durch das von den Siedekesseln abziehende Feuer geheizt wird. Es ist bei diesem Verfahren rathsam, die Hauptmenge des kohlensauren Kalis kalt auszulaugen und erst, nachdem dies geschehen ist, heißes Wasser anzuwenden, weil anderenfalls erhebliche Mengen von Phosphorsäure in die Pottasche übergehen, indem die unlöslichen phosphorsauren Salze der Asche durch heiße Lösung von kohlensaurem Kali zersetzt werden.

In manchen französischen Pottaschensiedereien laugt man die Asche durch Decantation aus. Dazu dienen Bottiche, welche keinen Seihboden und keinen Ablaßhahn, dagegen in der Mitte des Bodens ein Loch haben, in das ein aus mehreren ineinander gesteckten Stücken bestehendes Rohr von der Höhe des Bottichs eingesetzt wird. Man rührt die zum Auslaugen eingebrachte Asche mit schwacher Lauge oder Wasser längere Zeit durch und läßt dann absetzen. Am Boden sammelt sich der unlösliche Theil der Asche und über demselben die klare Lauge. Letztere läßt man abfließen, indem man die Röhrenstücke über dem Bodensatz hinwegnimmt.

Die gewonnene Lauge ist eine Auflösung der alkalischen Salze der Asche, worin Kali vorherrscht und Natron nur einen kleinen Theil bildet. Der Hauptbestandtheil ist kohlensaures Alkali; schwefelsaures Kali ist in erheblicher Menge darin enthalten, wenn heiß ausgelaugt wurde; die Chlormetalle und die kieselsauren Alkalien sind nur in unbedeutenden Mengen vorhanden. Die Lauge ist immer braun gefärbt, weil organische Substanzen aus den unvollkommen verkohlten Holztheilen, welche sich auch in gesiebter Asche finden, vom kohlensauren Kali ausgezogen werden. In der Regel ist die Lauge auch durch kleine Mengen unlöslicher Aschenbestandtheile, namentlich durch fein zertheilte Oxyde von Eisen und Mangan verunreinigt.

Der Rückstand, welcher nach dem Auslaugen der Asche bleibt, der sogenannte „Aescherich", ist ein vortreffliches Düngmittel, besonders brauchbar zur Verbesserung von Heideboden und von sogenannten sauren Wiesen. Er kann auch zur Darstellung von grünem Glase verwendet werden. Seine Hauptbestandtheile sind kohlensaure und phosphorsaure Kalkerde mit kieselsaurem Kali. Wenn man ihn in feuchtem Zustande längere Zeit liegen läßt, so wird das kieselsaure Kali allmälig durch die Kohlensäure der Luft zersetzt, und man kann nochmals etwas Pottaschenlauge daraus gewinnen.

Wir gehen nun zur dritten Operation über.

γ. Die Verdampfung der Lauge.

Die siedewürdigen Laugen werden gewöhnlich in Kesseln aus Gußeisen von geringer Tiefe verdampft. Um Brennmaterial zu ersparen, gesellt man zu jedem Kessel eine etwas höher stehende Vorwärmpfanne aus Eisenblech, welche durch das abziehende Feuer geheizt wird. Nachdem Kessel und Pfanne mit Lauge gefüllt sind, wird stark gefeuert, so daß im Kessel lebhaftes Sieden eintritt. Die verdampfende Flüssigkeit wird fortwährend aus der Pfanne ersetzt, der man dagegen neue Lauge aus dem Sumpf zuführt. Das Sieden unterhält man so lange, bis die Lauge im Kessel bei genügender Füllung dick wie Syrup geworden ist. Die weitere Verdampfung bis zur Trockenheit wird dann, nachdem der Zufluß von Lauge aus der Pfanne abgestellt ist, bei schwächerem Feuer vorgenommen.

Gewöhnlich überläßt man dabei die Lauge sich selbst. Zuerst scheiden sich hauptsächlich schwefelsaure Salze und Chlormetalle, darauf die kohlensauren Alkalien aus. Es bildet sich eine Salzrinde an der Wand des Kessels, die nach und nach dicker wird. Sobald sich die sämmtliche Lauge in einen trocknen Salzkuchen

verwandelt hat, wird das Heizen eingestellt. Nachdem dann der Kessel genügend abgekühlt ist, zertheilt man den Pottaschenkuchen (der in der Mitte 8 bis 10 Centimeter Dicke hat), bei dem Rande des Kessels anfangend, mit Hülfe von Meißel und Hammer, und löst ihn stückweise ab. Das so erhaltene Product, welches ausgeschlagene Pottasche genannt wird, ist sehr fest und von schmutzigbrauner, der Kesselwand zunächst von hellerer weißlicher Farbe, und enthält etwa 6 Proc. Wasser. Bei vorstehendem Verfahren ist der Brennmaterialverbrauch sehr groß, und der Kessel wird sehr rasch abgenutzt, da wegen der dicken Salzkruste, welche sich auf dem Boden fest legt, eine starke Erhitzung desselben unvermeidlich ist. Hierdurch wird häufig das Zerspringen des Kessels herbeigeführt, welches auch beim Ausschlagen der Pottasche zuweilen stattfindet.

Um diese Nachtheile zu vermeiden, verhindert man in vielen Pottaschensiedereien das Festbrennen der Salzmasse auf der Kesselwand durch Losstechen und fortwährendes Umrühren mit eisernen Haken. Dabei bildet die trocken gewordene Pottasche ein grobes, mit Stücken untermischtes, braunes Pulver, welches ausgerührte Pottasche genannt wird. Dieses Product enthält ungefähr 12 Proc. Wasser, oder etwa doppelt soviel als die ausgeschlagene Pottasche. Das Ausrühren erfordert einen bedeutenden Aufwand von Arbeit, gewährt dagegen große Ersparung von Zeit und von Brennmaterial.

Anstatt der einfachen aus Kessel und Pfanne bestehenden Einrichtung ist von Wölfer ein verbesserter Abdampfapparat eingeführt worden, von dem die Figuren 56

Fig. 56.

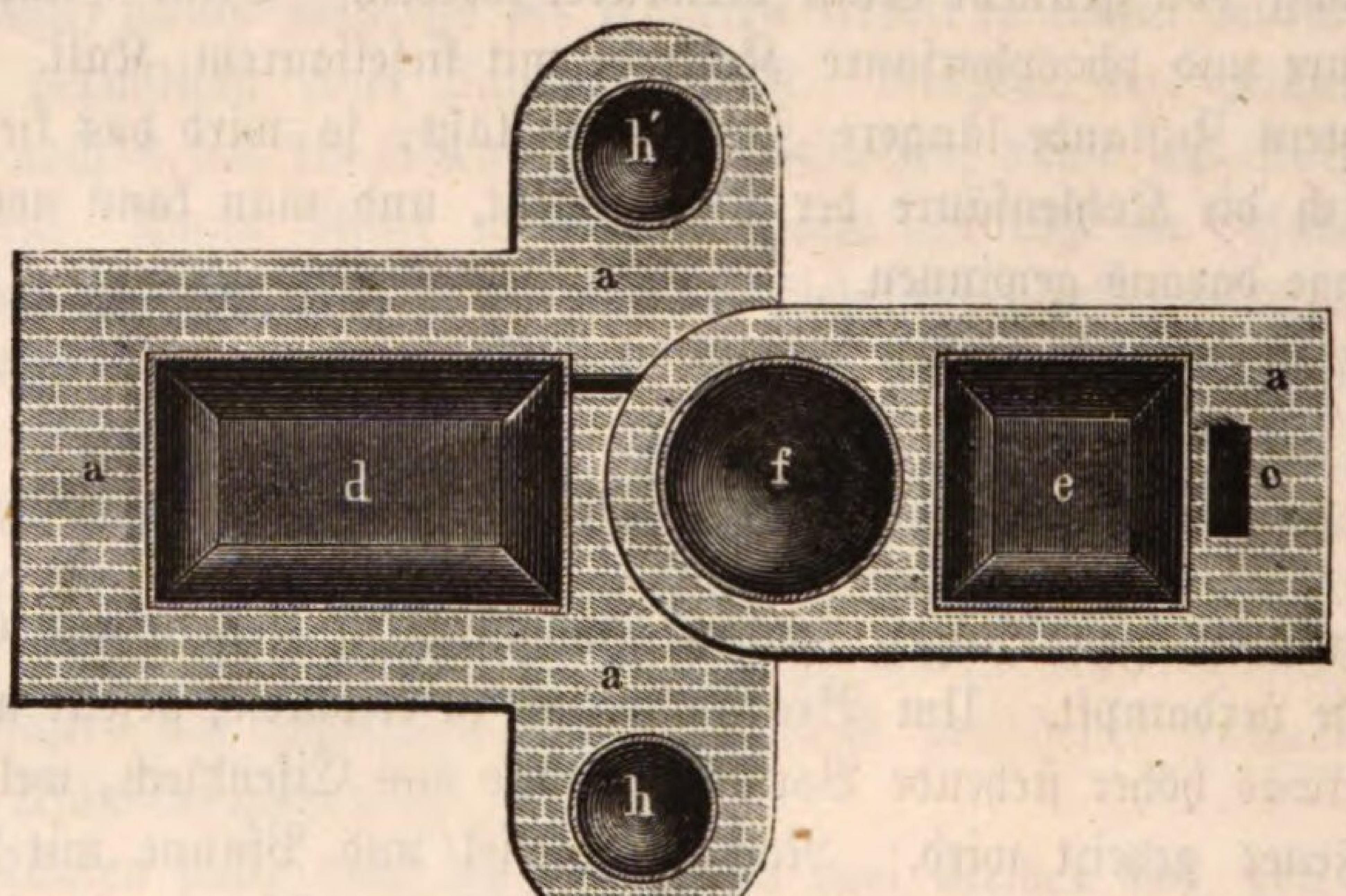
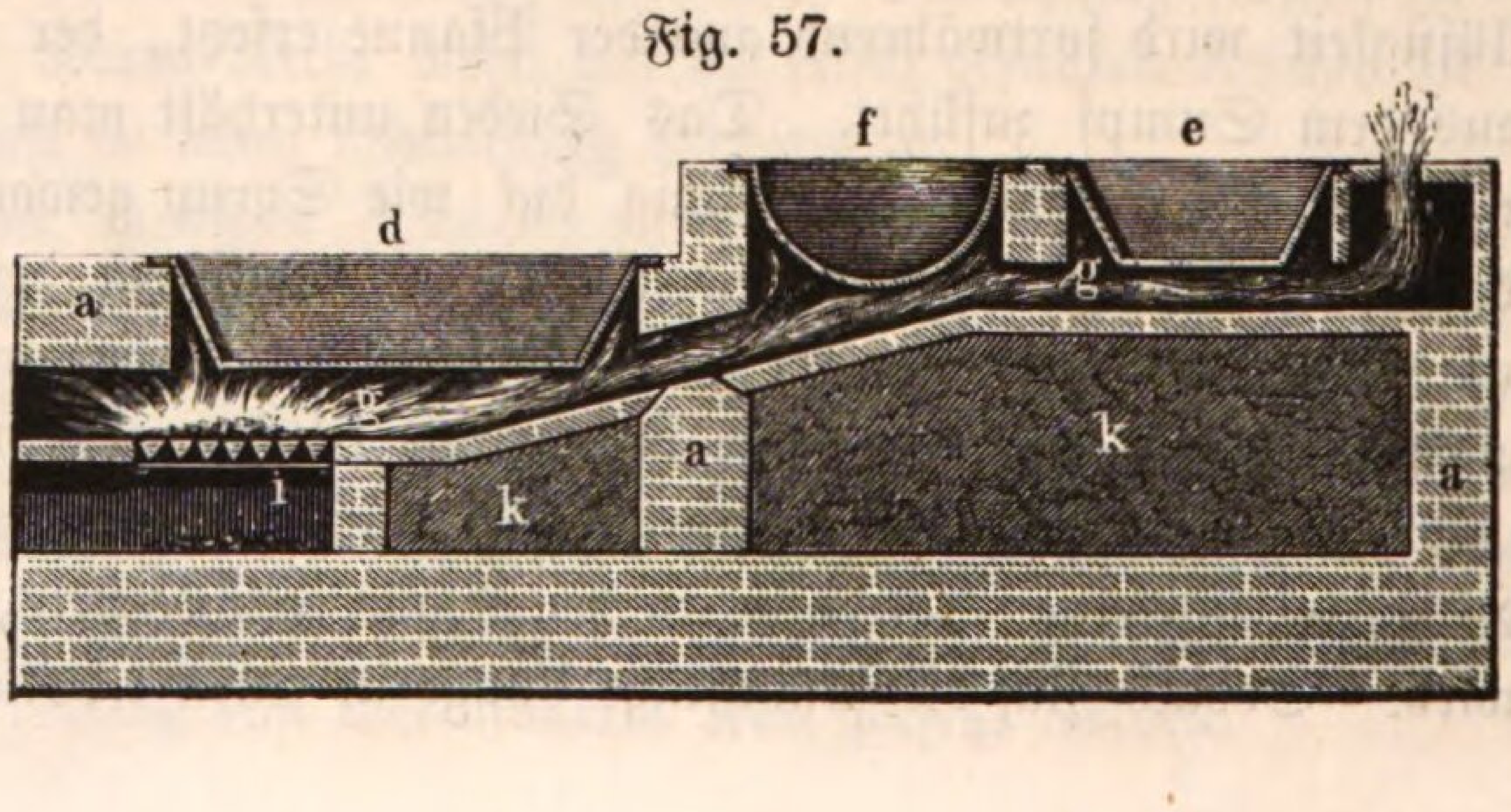


Fig. 57.



und 57 ein Bild geben. Er besteht aus der Vorwärmpfanne *e*, der Siedepfanne *d*, dem Siedekessel *f* und zwei an den Seiten angebrachten Kesseln *h* und *h'* zum Verdampfen bis zur Trockne oder zum Hartkochen der Pottasche. Jeder dieser beiden Kessel sowie die Siedepfanne *d* ist mit einem besonderen Feuerherd versehen. Die Verbrennungsproducte, welche von diesen Herden abziehen, dienen zur Heizung des Kessels *f* und der Vorwärmpfanne *e*, unter denen sie durch den Canal *g* hinweg geführt werden. Die zum Verdampfen bestimmte Lauge wird zunächst in die Vorwärmpfanne *e* gebracht, und gelangt von da in den Kessel *f*, wo sie beständig siedet. Hier erhöht sich die Hitze durch die vereinigten Feuer mehr, als unter der Pfanne *d*, in welcher die bereits concentrirte, aus dem Kessel *f* kommende Lauge bei mäßigem Feuer weiter eingedampft wird, bis sie syrupdick geworden ist. Alsdann füllt man sie in den Kessel *h* über und verdampft sie dort bis zur Trockne. Unterdessen wird in der Pfanne *d* eine neue Portion Lauge eingekocht, die dann zur weiteren Behandlung in den Kessel *h'* kommt. Während nun in letzterem hart gekocht wird, läßt man den Kessel *h* abkühlen und nimmt die in demselben bereitete Pottasche heraus.

Die Kessel zum Hartkochen können mit Vortheil durch einen Flammofen ersetzt werden, auf dessen Herd man die in der Pfanne eingesottene Lauge weiter bis zur Trockne verdampft.

Die nach vorstehenden Verfahrungsarten dargestellte rohe Pottasche enthält alle Salze, welche in der Lauge waren, also hauptsächlich kohlensaures Kali und außerdem kohlensaures Natron, schwefelsaures Kali, Chlorkalium oder Chlornatrium und etwas kieselsaures Alkali als Nebenbestandtheile. Der Handelswerth des Products wird in der Regel nur nach dem Gehalt an kohlensaurem Alkali bestimmt. Deshalb ist es vortheilhaft, die fremden Salze, namentlich das schwefelsaure Kali, von der Pottasche getrennt zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke bringt man die bis zu einem gewissen, vom Mengenverhältniß der verschiedenen Salze abhängenden, Concentrationsgrade verdampfte Lauge aus dem Kessel in hölzerne Kübel und läßt sie darin erkalten, während man von Zeit zu Zeit umrührt. Dabei scheidet sich der größte Theil des schwefelsauren Kalis aus. Dasselbe wird mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und dann für Glashütten oder für Alaunfabriken verkauft. Die vom Salze abgezogene Lauge, welche relativ reicher an kohlensaurem Kali geworden ist, bringt man in den Kessel zurück und verdampft sie zur Trockne.

Gewöhnlich wird die Pottasche, welche man nach den eben beschriebenen Verfahrungsarten gewinnt, calcinirt, ehe sie in den Handel kommt; in vielen Gegenden wird sie aber auch ohne Weiteres, in Säcken oder in Fässern verpackt, unter dem Namen **rohe Pottasche** oder **Fluß** verkauft.

Eine besondere Art von Pottasche, welche hauptsächlich aus Kalihydrat mit wechselnden Mengen von kohlensaurem Kali besteht, kommt aus Amerika unter dem Namen **rothe amerikanische Pottasche** oder **Steinasche** in den Handel. Sie wird auf folgende Weise dargestellt. Man bringt die durch Auslaugen der Asche erhaltene Lösung zum Sieden und setzt dann Kalkmilch zu, deren Menge nach dem beabsichtigten Gehalt des Products an Kalihydrat bemessen wird. Man läßt den gebildeten kohlensauren Kalk absetzen und zieht dann die klar gewordene

kaustische Lauge davon ab. Auf einfachere Weise kann man solche Lauge darstellen, indem man der auszuziehenden Asche die gehörige Menge von Kalkhydrat zusetzt und dann die Masse auslaugt. Dabei ist aber mehr Kalkhydrat nöthig, als bei dem ersten Verfahren.

Die gewonnene kaustische Lauge wird verdampft, bis kein Wasser mehr entweicht, und zuletzt im Abdampfkessel selbst oder in einer besonderen Pfanne aus dickem Gußeisen fast bis zum Glühen erhitzt, wobei die organischen Substanzen zerstört werden und die Pottasche in Fluß kommt. Man schöpft dieselbe mit einem Löffel von Eisenblech aus und füllt sie in Töpfe oder Kasten von Gußeisen, in welchen sie beim Erkalten zu einer steinharten, mit Bläschen erfüllten Masse erstarrt, die beim Umstülpen der Gefäße herausfällt. Das Product wird in Stücke zerschlagen und sogleich in dichte Fässer verpackt. Es ist immer durch etwas Eisenoxyd verunreinigt und hat eine schmutzig rothe oder braune Farbe.

Der Gehalt der Steinasche an Aetzkali ist wechselnd. R. Brunnquell fand

in einer Sorte . .	40,425 Proc. kohlens. Kali	mit 42,569	Proc. Kalihydrat, und
in einer andern Sorte	37,50 „ „ „	„ 41,35	„ „

Wenn man das Kalihydrat auch auf kohlensaures Kali berechnet, so erhält man

für die erste Sorte im Ganzen 92,86 Proc. und
für die zweite Sorte . . . 88,43 Proc. kohlensaures Kali.

Es kommt aber auch Steinasche vor, welche 50 Proc. Kalihydrat enthält, und deren imaginärer Gesammtgehalt an kohlensaurem Kali über 106 Proc. steigt. Da nun gute russische Pottasche sowie amerikanische Perlasche nur 70 bis 75 Proc. kohlensaures Kali enthält, so giebt die Steinasche weit mehr nutzbares Kali, als ein gleich großes Gewicht jener anderen Sorten von Pottasche. Bei weitem Transport gewährt folglich die Steinasche eine erhebliche Ersparung von Kosten. Außerdem ist der Gebrauch der Steinasche für Operationen, welche Aetzkali erfordern, sehr vortheilhaft.

δ. Die Calcination der rohen Pottasche.

Durch die Calcination bezweckt man die färbenden organischen Substanzen zu zerstören und die Pottasche vollkommen zu entwässern. In früheren Zeiten wurde dies durch Glühen in eisernen Töpfen bewirkt, und davon stammt der Name Pottasche her. Topf heißt nämlich in plattdeutscher Mundart Pott. Jetzt ist dieses Verfahren nicht mehr gebräuchlich. Man calcinirt dagegen das rohe Product in Flammöfen, deren Herd gewöhnlich durch zwei Feuer geheizt wird, um eine möglichst gleichmäßige Temperatur zu erzielen. Die Einrichtung eines solchen Ofens ist durch die Figuren 58, 59, 60 und 61 auf S. 235 und 236 im Maßstab von $^1/_{50}$ der wirklichen Größe dargestellt.

Fig. 58 ist ein senkrechter Durchschnitt auf der Linie *AB* des Grundrisses Fig. 59; Fig. 60 stellt den Aufriß und Fig. 61 einen senkrechten Durchschnitt auf der Linie *CD* des Grundrisses dar. Der Calcinirherd *E* (Fig. 58 und 59), welcher etwa 2 Meter lang und 1,3 Meter breit ist, wird mit Holz geheizt.

Dazu sind an seinen langen Seiten die beiden Feuerherde *F* und *F'* (Fig. 58, 59 und 61) angebracht, von denen er durch die niedrigen aus feuerfesten Back-

Fig. 58.

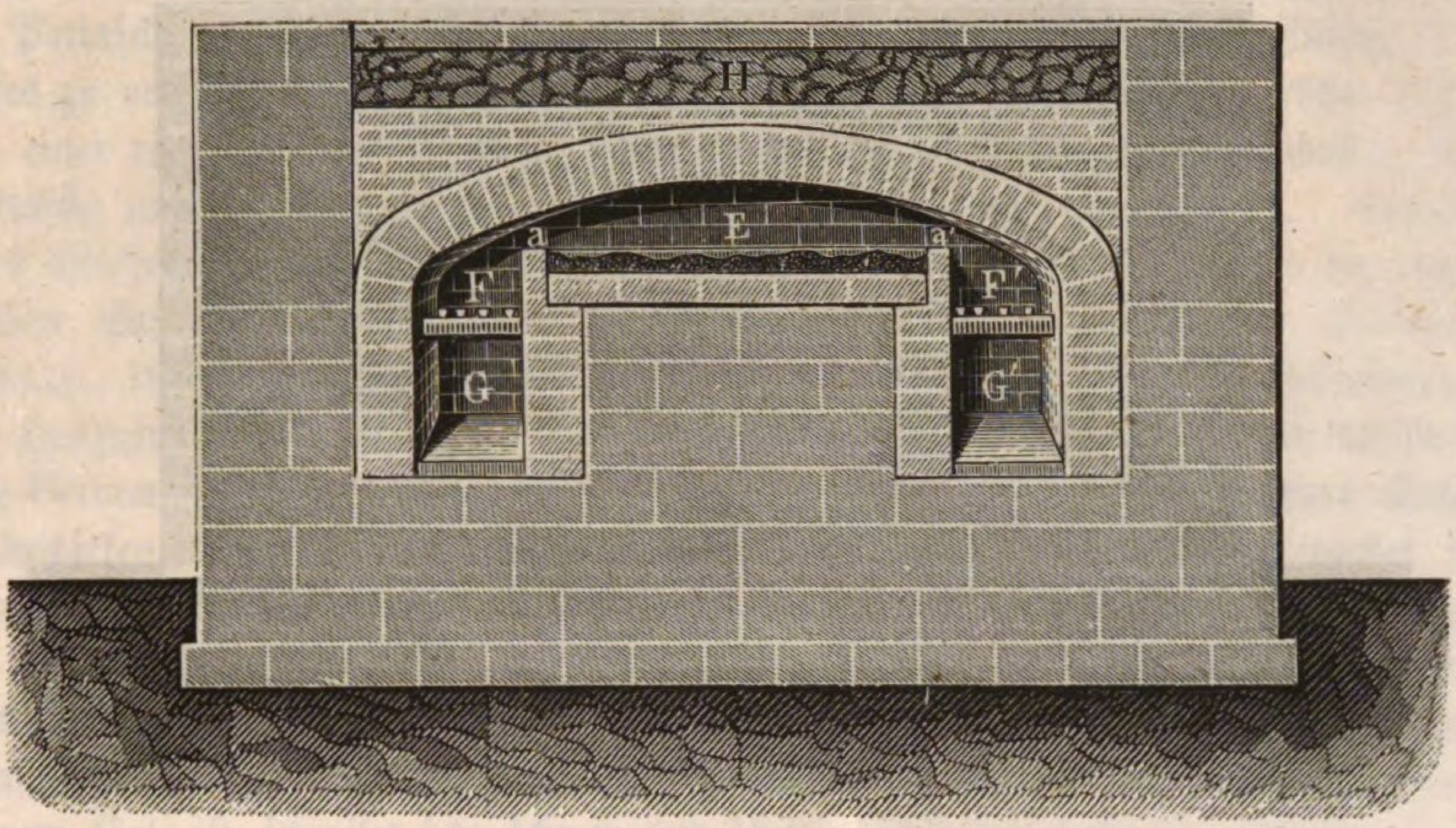
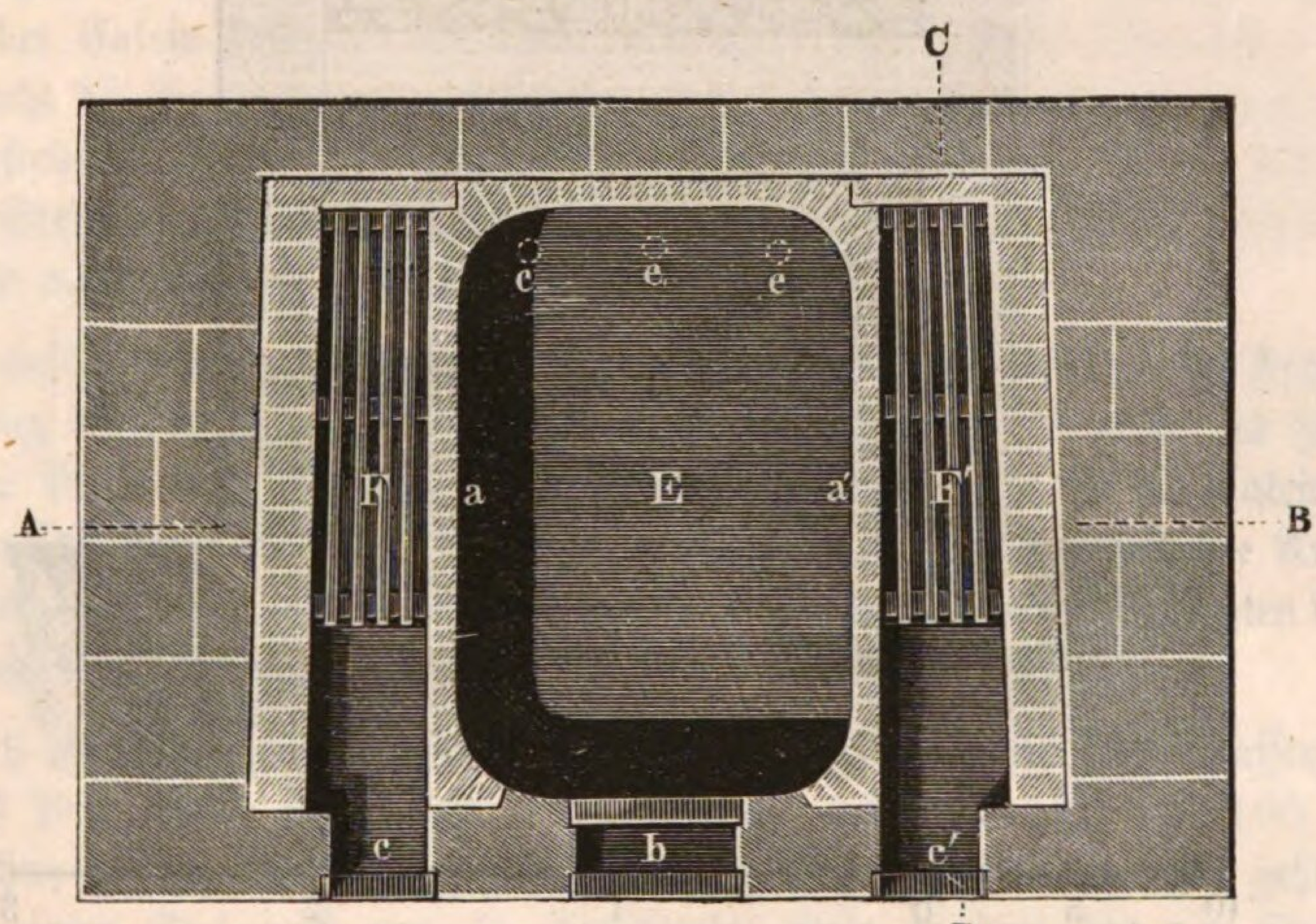


Fig. 59.



steinen oder aus Gußeisenplatten bestehenden Feuerbrücken *a* und *a'* (Fig. 58 und 59) getrennt ist. Die Flammen, welche sich auf dem Calcinirherde begegnen, ziehen durch die Arbeitsöffnung *b* (Fig. 59 und 60) ab. Ueber der letzteren ist gewöhnlich ein Rauchfang angebracht. Das Brennmaterial wird durch die Schüröffnungen *c* und *c'* (Fig. 59, 60 und 61) auf die Roste, welche nach hinten zu an Breite abnehmen, geschoben, und die Asche entfernt man durch die Oeffnungen *d* und *d'* (Fig. 60 und 61) aus den Aschenfällen *G* und *G'*

(Fig. 58 und 61), deren Sohle nach hinten zu ansteigt. Im Gewölbe des Ofens über den punktirten Kreisen *e* (Fig. 59) sind zuweilen kleine Oeffnungen ange-

Fig. 60.

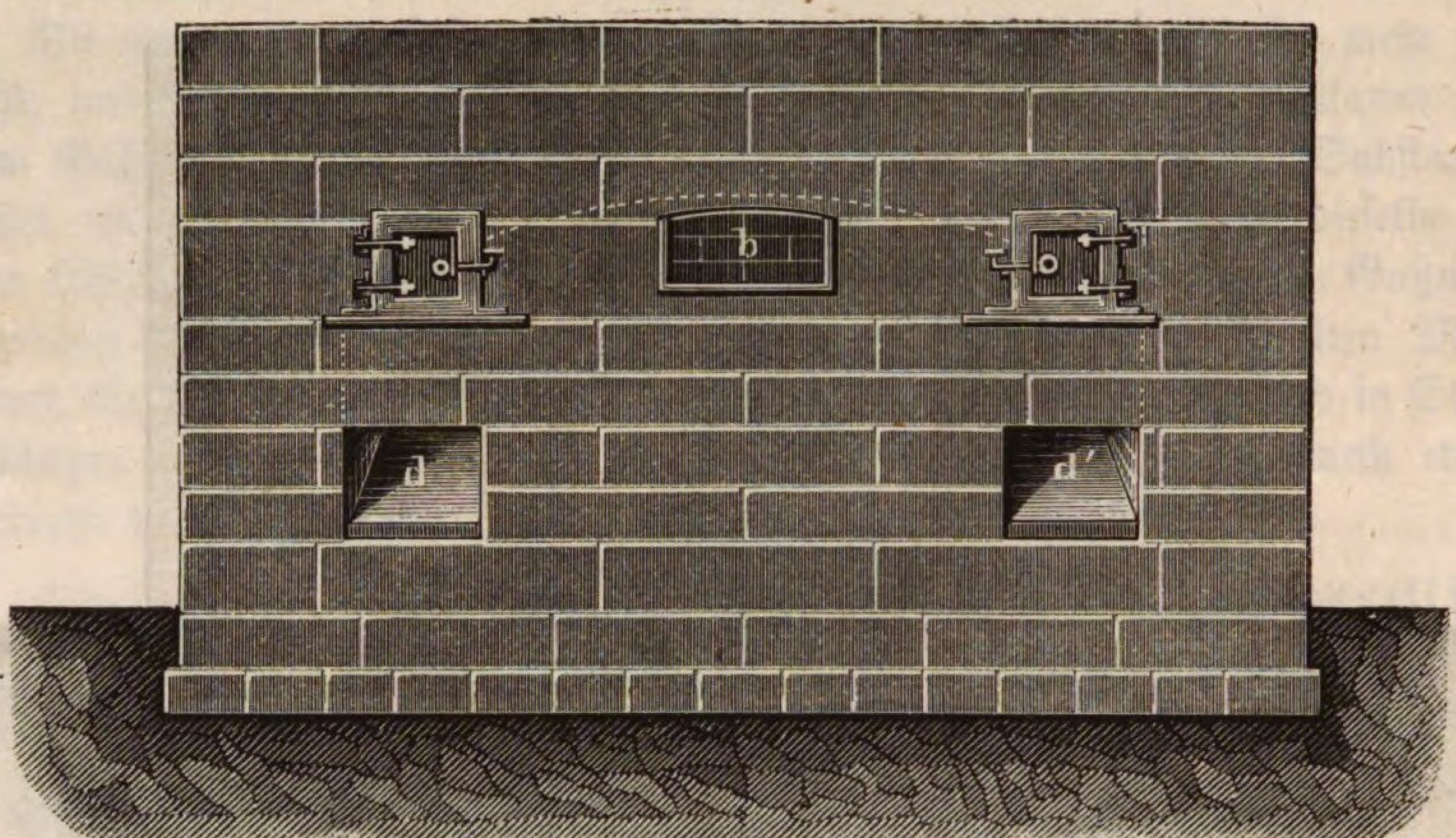
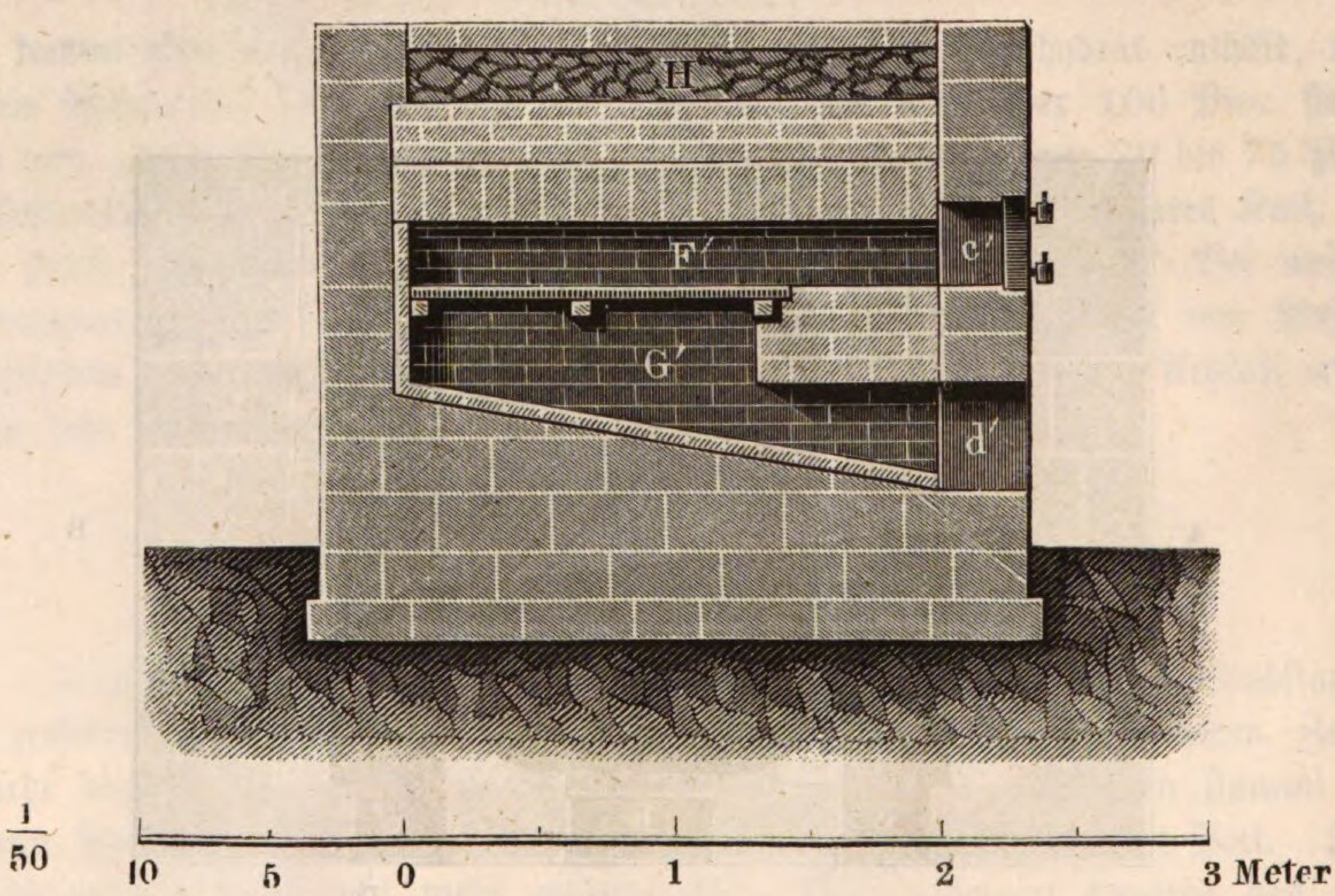


Fig. 61.



bracht, durch welche man während der Calcination Luft zuführen kann. Der Raum *H* (Fig. 58 und 61) über dem Gewölbe ist zur Ersparung von Baumaterial mit Schutt ausgefüllt und mit Steinplatten belegt. Die Theile des Ofens, welche dem Feuer ausgesetzt sind, baut man aus feuerfesten Backsteinen; die übrigen Mauern werden dagegen aus gewöhnlichem Material aufgeführt.

Wenn man die Calcination in Betrieb setzen will, so wird der Ofen zuerst angeheizt und fast bis zur Glühhitze erwärmt, wozu etwa 6 Stunden Zeit nöthig sind. Darauf bringt man 170 bis 180 Kilogramm rohe Pottasche durch

die Arbeitsöffnung ein und breitet sie gleichmäßig auf dem Herde aus. Hartgesottene ausgeschlagene Pottasche muß vorher in kleine Stücke zerschlagen werden. Man unterhält nun ein mäßiges Feuer mit trocknem, klein gespaltenem Holze, welches keine rußende Flamme geben darf. Zuerst entweicht das Wasser, wobei die Pottasche aufschäumt. Sie wird bei großem Wassergehalt leicht flüssig; um dieses zu verhindern, muß man das Feuer vorsichtig leiten. Man rührt dabei mit einer eisernen Harke häufig um, zu dem Zwecke, das Zusammenballen der Pottasche und das Festsetzen derselben auf der Herdsohle zu verhüten. Sobald alles Wasser entwichen ist, verstärkt man das Feuer. Nun verbrennen die organischen Substanzen mit schwacher Flamme und färben anfangs die Pottasche schwarz, indem sie theilweise verkohlen. Es ist nöthig, durch Beförderung des Luftzutritts bei nach und nach bis zum Glühen verstärkter Hitze die vollständige Verbrennung der organischen Substanzen und der daraus abgeschiedenen Kohle zu bewirken. Zu diesem Zwecke kratzt man die Pottasche häufig auf, wendet sie mit einer eisernen Schaufel um und zertheilt die Klumpen, welche sich während der Operation gebildet haben. Dabei ist sorgfältig darauf zu achten, daß die Pottasche nicht zum Schmelzen kommt, weil andern Falls die von geschmolzener Masse umhüllte Kohle nicht verbrennen könnte. Pottasche, welche reich an kohlensaurem Kali ist, schmilzt sehr schwer und bleibt selbst bei lebhaftem Glühen sandig; ein bedeutender Gehalt von fremden Salzen, besonders von Chlorkalium macht dagegen die Pottasche leichtflüssig, erfordert deshalb eine niedrigere Temperatur bei der Calcination und bedingt eine längere Dauer dieser Operation. Kalihydrat macht die Pottasche so leichtflüssig, daß sich ein Product aus Laugen, bei deren Darstellung Aetzkalk zugesetzt wurde, nicht leicht calciniren läßt. Die amerikanische Steinasche, die hauptsächlich aus Kalihydrat besteht, ist so leichtflüssig, daß sie gar nicht calcinirt werden kann.

Die anfangs schwarze Pottasche wird während der Calcination in Folge der Verbrennung der Kohle fortwährend heller und endlich weiß. Sobald eine herausgenommene Probe keine schwarzen kohligen Theile mehr zeigt, ist die Calcination vollendet. Die Pottasche wird dann mit einer eisernen Krücke durch die Arbeitsöffnung aus dem Ofen auf den mit Steinplatten oder Eisenplatten belegten Boden gezogen und, nachdem sie erkaltet ist, in dichte Fässer verpackt.

Durch die Calcination verliert die rohe Pottasche je nach dem Wassergehalt 10 bis 20 Proc. ihres Gewichtes. Man erhält also von 170 bis 180 Kilogramm roher, nahezu 150 Kilogramm calcinirte Pottasche, die bei gut geheiztem Ofen mit einem Verbrauch von 1/4 Cubikmeter Holz in drei bis vier Stunden fertig gemacht werden können, wenn ihr Gehalt an leicht schmelzbaren Salzen, welche eine schwache Feuerung bedingen, nicht sehr groß ist.

Die calcinirte Pottasche bildet ein grobkörniges Pulver mit blasigen, leichten aber harten Stücken untermengt. Ihre Farbe ist unrein weiß oder perlgrau, oft bläulich oder röthlich und gefleckt. Grau erscheint sie, wenn bei der Calcination Kohlentheilchen unverbrannt bleiben; die röthliche Färbung rührt von Eisenoxyd und die bläuliche von mangansaurem Kali her, welches sich durch Einwirkung von Kali auf Manganoxyd während der Calcination gebildet hat.

Eine besonders schöne und reine calcinirte Pottasche kommt aus Amerika in den Handel. Sie wird Perlasche genannt, um sie von der Steinasche zu unterscheiden, die dort schlechthin Pottasche heißt. Die Perlasche wird dargestellt, indem man calcinirte, nicht kaustische Pottasche in Wasser auflöst, die Lösung mehrere Stunden lang absetzen läßt, dann vom Bodensatz klar abzieht, zur Trockne verdampft und die zurückbleibende weiße Salzmasse abermals calcinirt. Der Aufwand von Arbeit und Brennmaterial bei diesen wiederholten Operationen ist unverhältnißmäßig groß für den Vortheil, den das dadurch erzielte schönere Aussehen und die Entfernung der beigemengten unlöslichen Körper gewährt.

Die Zusammensetzung verschiedener Pottaschen in Beziehung auf die Qualität ihrer einzelnen Bestandtheile ist sehr verschieden; über die Natur dieser Bestandtheile giebt folgende von Herrmann ausgeführte Analyse einer Pottasche von Kasan Aufschluß.

In 100 Theilen Pottasche wurden gefunden:

Lösliche Bestandtheile:		
Kohlensäure	27,790	
Kali	47,455	
Natron	2,730	
Schwefelsaures Kali	17,062	
Chlorkalium	3,965	
Bromkalium	Spur	
Phosphorsaures Kali	0,443	
Kieselsäure	0,344	
Summa		99,789
Unlösliche Bestandtheile:		
Kalkerde	0,054	
Thonerde	0,012	
Mangansäure	0,013	
Kieselsäure	0,132	
Summa		0,211
		100,000

ε. Die Reinigung der Pottasche.

Die fremden Salze, welche in der Pottasche enthalten sind, besonders das schwefelsaure Kali und das Chlorkalium, haben isolirt einen erheblichen Werth, während sie nur bei wenigen Anwendungen der Pottasche nützlich, bei anderen wirkungslos und bei einigen geradezu schädlich sind. Aus diesem Grunde wird die Pottasche für verschiedene technische Zwecke durch Ausscheidung der fremden Salze gereinigt. Vom schwefelsauren Kali, welches bei niedriger Temperatur sehr schwer löslich ist, kann sie fast vollständig durch Auflösung in wenig kaltem Wasser befreit werden. Dabei bleibt jenes Salz und auch ein großer Theil des Chlorkaliums, welches durch gesättigte Lösung von kohlensaurem Kali schwer und nur

in geringer Menge aufgenommen wird, zurück. Die Operation läßt sich am einfachsten auf folgende Weise ausführen.

Man bringt die Pottasche in einen eisernen Kessel und gießt für je 1 Thl. derselben 1 bis $1\frac{1}{2}$ Thle. kaltes Wasser hinzu, womit sie sich etwas erwärmt. Dann zertheilt man die Stücken und Knollen und rührt von Zeit zu Zeit um, bis die Auflösung des kohlensauren Kalis vollendet ist. Nach 24 Stunden wird die klare Lauge mit einem Heber abgezogen und nöthigenfalls durch leinene Beutel filtrirt. Die ungelöst gebliebenen Salze, welche einen dicken Schlamm bilden, bringt man auf ein Filter zum Abtropfen und wäscht sie später im Kessel mit kaltem Wasser aus, um das kohlensaure Kali vollständig zu gewinnen. Die dabei erhaltene schwache Lösung dient zur Behandlung einer neuen Partie Pottasche. Der Zweck des Auswaschens kann auch durch starkes Auspressen der zuvor in Säcke gefüllten Salzmasse genügend erreicht werden.

Die gewonnene klare Lauge, welche eine Stärke von etwa 45° Bé. hat, wird in eisernen Kesseln bis zur Trockenheit verdampft. Dabei rührt man, nachdem die Salzausscheidung begonnen hat, fortwährend mit eisernen Instrumenten, um zu verhindern, daß die trocknende Masse spritzt und am Kessel festbrennt. Durch fleißige Arbeit kann der größte Theil des Salzes pulverförmig ohne viele Knollen erhalten werden. Gewöhnlich wirft man das Product, welches als gereinigte Pottasche in den Handel kommt, noch warm durch ein Drahtsieb und verpackt es dann in ausgetrocknete Schwefelsäureballons.

Stieren (Chemische Fabrik, S. 142) empfiehlt das folgende Reinigungsverfahren, welches ein Product liefern soll, das nur selten Spuren von schwefelsaurem Kali und in der Regel nur geringe Mengen von Chlorkalium enthält, aber nicht ganz frei von Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd ist. 500 bis 800 Pfund Pottasche werden in einen eisernen Kessel gebracht, mit der dreifachen Gewichtsmenge von heißem Wasser übergossen und zu gleichförmigem dünnen Brei gerührt. Nach Verlauf von zwei Tagen zieht man die geklärte Lauge ab, wäscht den Salzrückstand (Pottaschenschlamm) mit kaltem Wasser aus und läßt wieder absetzen. Die erhaltenen Laugen werden nun zusammen in einem eisernen Kessel zu 48° bis 49° Bé. oder 1,50 bis 1,51 specif. Gew. eingedampft. Dann läßt man sie erkalten, wobei sich schwefelsaures Kali und Chlorkalium ausscheiden, welche dem Pottaschenschlamme zur weitern Benutzung beigegeben werden. Die von jenen Salzen abgezogene klare Lösung von kohlensaurem Kali verdampft man zur Trockne. Dieses Verfahren liefert vielleicht eine reinere Pottasche als das zuerst beschriebene; es ist aber umständlicher und kostspieliger als jenes.

Ein noch reineres, aber auch theureres Product wird auf folgende Weise erhalten. Man trägt so viel Pottasche in siedendes Wasser ein, als sich vollständig darin auflöst. Dann läßt man die Lösung erkalten, wobei das schwefelsaure Kali und ein Theil des Chlorkaliums in festen Krusten heraus krystallisirt, von denen sich die Mutterlauge leicht trennen läßt. Letztere verdampft man nun so weit, bis sie anfängt, trübe zu werden. Dann läßt man sie wieder erkalten. Dabei scheidet sich das kohlensaure Kali in wasserhaltigen Krystallen aus. Das Salz wird durch Auspressen von der Mutterlauge befreit, dann in einem eisernen Kessel in seinem Krystallwasser geschmolzen und entwässert.

In England werden nach Mittheilungen von Dr. G. Lunge bedeutende Mengen von gereinigtem kohlensaurem Kali zur Fabrikation von Flintglas durch folgendes Verfahren dargestellt. Man verwendet dazu amerikanische Perlasche. Dieselbe wird zunächst mit einem Zusatz von Sägespänen schwach calcinirt, um Schwefelkalium und Aetzkali, welche zuweilen darin enthalten sind, in kohlensaures Kali zu verwandeln. Darauf löst man die Masse in Wasser, klärt die Lösung und verdampft sie in einem Flammofen zur Trockne. Das erhaltene grauschwarze Salz wird von Neuem aufgelöst, die Lösung durch Absetzen wieder geklärt und dann abermals verdampft, wobei nun eine weiße Salzmasse zurückbleibt. Diese wird wieder aufgelöst und die erhaltene Lösung bis zu dem Punkte verdampft, bei welchem das schwefelsaure Kali herauskrystallisirt, und dann abgekühlt. Nachdem sich das schwefelsaure Kali ausgeschieden hat, wird die rückständige Lauge weiter concentrirt und liefert nun bei der Abkühlung eine aus würfelförmigen Krystallen bestehende Masse von kohlensaurem Kali. Das Salz wird getrocknet und enthält nachher noch 16 bis 18 Proc. Wasser. Das vorstehende Verfahren ist umständlich und kostspielig; viele Versuche haben aber, wie Lunge mittheilt, ergeben, daß die erwähnten Operationen sämmtlich nöthig sind, um die Pottasche genügend rein zur Darstellung von vollkommen farblosem Flintglas zu erhalten. Der Preis dieser Waare ist deshalb sehr hoch, indem dieselbe von den Glasfabrikanten mit 36 Pfd. Sterl. pr. Tonne oder mit etwa 12 Thlr. preußisch Courant pr. Centner bezahlt wird.

Chemisch reines kohlensaures Kali läßt sich nur durch Glühen von essigsaurem Kali oder von zweifach-kohlensaurem Kali darstellen.

Wir gehen nun zur zweiten Art der Pottaschenfabrikation über.

b. Die Gewinnung der Pottasche aus Schlempe.

Bei der Fabrikation von Zucker aus Runkelrüben fällt eine bedeutende Menge von Melasse ab, welche eine dicke Flüssigkeit von schmutzig brauner Farbe und von widrigem, süßem und zugleich salzigem Geschmack bildet und 40 bis 44° Bé. zeigt. Dieselbe entwickelt beim Zusatz von Säuren einen sehr unangenehmen Geruch, der von frei werdenden flüchtigen Säuren herrührt. Sie enthält als wesentliche Bestandtheile: Zucker — löslichen Zuckerkalk, der bei der Läuterung des Rübensaftes mit Kalk gebildet wurde — und Verbindungen anorganischer Basen, welche in diesem Safte gelöst waren. Die letzteren bestehen größtentheils aus Salzen der Salpetersäure und verschiedener organischer Säuren mit alkalischer Basis. Folgende Analysen geben eine Vorstellung von der quantitativen Zusammensetzung der Rübenmelasse.

	Aus 100 Theilen Rübenmelasse erhielten:					
	Selwig	Grouven		Brunner	Fricke	Lange
Wasser	16,5	16,6	24,5	15,2	18,0	18,5
Zucker	53,0	50,1	43,5	49,0	48,0	50,7
Verschiedene organische Substanzen und Salze	30,5	33,3	32,0	35,8	34,0	30,8
Summe . .	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Asche	11,5	10,8	10,9			

Die fremden festen Körper (30,5 Proc.), welche Selwig fand, bestanden aus 16,2 Salzen und 14,3 organischen Stoffen.

Krocker hat eine Rübenmelasse von Brieg untersucht, welche 11,725 Proc. Asche von folgender Zusammensetzung lieferte:

	100 Theile Asche gaben:		
	im Ganzen	in dem in Wasser löslichen Theile	in dem in Wasser unlöslichen Theile
Kali	49,58	47,88	1,70
Natron	2,51	2,34	0,17
Kalkerde	5,08	—	5,08
Schwefelsäure	1,53	1,53	—
Kieselsäure	1,07	0,85	0,22
Kohlensäure	26,39	22,39	4,00
Phosphorsäure	0,29	—	0,29
Phosphorsaure Kalkerde, Talkerde und Eisenoxyd	0,63	—	0,63
Chlornatrium	12,92	12,92	—
Summe . .	100,00	87,91	12,09

Der große Salzgehalt und der widerliche Geschmack machen die Rübenmelasse unbrauchbar als Nahrungsmittel. Deshalb verwendet man sie zur Darstellung von Alkohol oder Branntwein. Dabei bleibt eine Lösung von Verbindungen der anorganischen Basen, die sogenannte Schlempe, zurück. Man benutzt dieselbe entweder als Dünger oder zur Darstellung von Pottasche, welche roh als sogenannte Schlempekohle oder gereinigt in den Handel kommt.

Dieser Industriezweig hat zum großen Nachtheil des Ackerbaues eine sehr bedeutende Ausdehnung erreicht, wie aus folgender für das Jahr 1865 geltenden Zusammenstellung hervorgeht, die wir Wagner's chemischer Technologie entnommen haben.

	Anzahl der Zuckerfabriken.	Verarbeitete Rüben. Kilogramm	Product Kilogramm.
Frankreich . .	362	2300 Mill.	8 Mill. Schlempekohle entspr. 4,8 Mill. Pottasche
Zollverein . .	253	2000 „	7,75 „ „ „ 4,3 „
Oesterreich . .	130	860 „	3,3 „ „ „ 1,9 „
Belgien . . .	92	500 „	1,6 „ „ „ 1,0 „
			12,0 Mill. Pottasche

Diese 12 Millionen Kilogramm Pottasche enthalten:

5800000	Kilogramm	kohlensaures Kali
4500000	„	Chlorkalium
1700000	„	schwefelsaures Kali
12000000	Kilogramm.	

Der Gebrauch, für welchen die Schlempe bestimmt wird, bedingt Verschiedenheiten bei der Darstellung des Alkohols, die wir kurz berühren müssen.

Wenn die Schlempe als Düngemittel benutzt werden soll, so wählt man das folgende Verfahren, welches für die Gewinnung von Alkohol am vortheilhaftesten ist. Man verdünnt die Melasse mit so viel Wasser, daß sie nur 8 bis 10^0 Bé. zeigt, um eine zu heftige Gährung zu vermeiden, bei der Essig aus Alkohol entstehen würde. Darauf setzt man für je 100 Thle. Melasse $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Thle. Schwefelsäure zu, so daß die Flüssigkeit, nachdem man sie einige Stunden lang kochen ließ, schwach sauer reagirt. Durch diese Operation bezweckt man die nachfolgende Gährung zu erleichtern. Auch werden dabei flüchtige organische Säuren, von denen der widrige Geschmack und Geruch der Melasse herrührt, ausgetrieben und der mit Kalk verbundene Zucker wird für die Erzeugung von Alkohol gewonnen. Die auf solche Weise vorbereitete Flüssigkeit bringt man durch einen Zusatz von 2 Proc. Hefen in Gährung und destillirt nach Vollendung dieses Processes den dabei gebildeten Alkohol ab. Mit der zurückbleibenden Schlempe werden die Felder begossen.

Wenn die Schlempe nicht als Düngemittel, vielmehr zur Darstellung von kohlensaurem Alkali benutzt werden soll, so ist der Zusatz von Schwefelsäure zu vermeiden, weil durch denselben die Menge jenes Products vermindert werden würde. Auch muß in diesem Falle die zur Gährung bestimmte Flüssigkeit möglichst concentrirt gehalten werden, weil sonst zur Verdampfung der Schlempe zu viel Brennmaterial erforderlich sein würde. Man verfährt deshalb auf folgende Weise.

Die Melasse wird nicht weiter als bis zu 14^0 Bé. verdünnt und dann ohne

Zusatz von Säure in Gährung gebracht. Bei diesem Concentrationsgrade geht der Proceß so energisch vor sich, daß die Temperatur, wenn man nicht abkühlt, nach 24 Stunden bis auf 30° C. steigt, wobei sich leicht Essigsäure bildet. Man unterbricht deshalb die Gährung, bevor sich die Flüssigkeit bis auf 30° C. erwärmt hat, indem man ein gleich großes Volumen von kalter auf 14° Bé. verdünnter Melasse zusetzt. Bald darauf beginnt die Gährung von Neuem und nun ist eine Ueberhitzung nicht weiter zu befürchten. Nachdem die Gährung vollendet ist, wird der gebildete Alkohol abdestillirt. Die zurückbleibende Schlempe hat bei vorstehendem Verfahren eine Stärke von 5 bis 6° Bé. Um sie noch mehr concentrirt zu erhalten, verwendet man in manchen Fabriken zur Verdünnung der Melasse Wasser mit einem Zusatz von Schlempe.

In Frankreich wird der Melasse vor der Gährung auch dann Säure zugesetzt, wenn die Schlempe zur Darstellung von Pottasche benutzt werden soll. Seit einiger Zeit gebraucht man aber dort Salzsäure anstatt der Schwefelsäure, um bei der späteren Röstung die Bildung von Schwefelverbindungen zu vermeiden, welche durch Einwirkung der Kohle aus den organischen Substanzen der Schlempe auf die schwefelsauren Salze entstehen würden.

Die Darstellung der Pottasche aus Schlempe zerfällt in zwei verschiedene Fabrikationszweige, nämlich:

α. die Gewinnung des in der Schlempe enthaltenen Salzgemenges als Rohproduct, welches Schlempekohle genannt wird;

β. die Reinigung der Schlempekohle oder die Trennung der darin enthaltenen Salze.

Wir wollen nun diese beiden Fabrikationszweige näher betrachten.

α. Die Darstellung der Schlempekohle.

Die Schlempe, welche zur Gewinnung von Schlempekohle dienen soll, wird zunächst, im Falle sie freie Säure enthält, durch einen Zusatz von kohlensaurer Kalkerde (Kreide) neutralisirt. Darauf verdampft man sie zur Trockne und glüht die zurückbleibende Salzmasse bis zur Verkohlung und Verbrennung der darin enthaltenen organischen Substanzen.

Da zur Verdampfung der Schlempe, wegen ihres geringen Concentrationsgrades, im Verhältniß zum Salzgehalt sehr viel Wärme nöthig ist, so hat man verschiedene Abdampfapparate eingeführt, welche durch die bei anderen Processen unbenutzt bleibende Wärme geheizt werden. In manchen Fabriken verdampft man die Schlempe in großen eisernen Pfannen, die über Canälen stehen, durch welche die abziehenden heißen Verbrennungsproducte nach der Esse geführt werden. Anderwärts benutzt man die Verbrennungsproducte zu demselben Zwecke, indem man einen Dampfkessel damit heizt, aus welchem der Dampf durch ein in der Schlempe liegendes Schlangenrohr streicht. Dieses Rohr circulirt über dem Boden eines großen flachen, aus Holz angefertigten Behälters, der 0,15 bis 0,20 Meter hoch mit Schlempe gefüllt wird. Man verdampft die Schlempe in den erwähnten Apparaten zu 30 bis 40° Bé. Darauf wird sie in einem Flamm-

ofen, dessen Herd ein Bassin bildet, zur Trockne verdampft und geglüht. In den meisten Fabriken sind jetzt zu diesem Zwecke Flammöfen mit zwei Abtheilungen im Gebrauch, welche von einem Feuer geheizt werden. In die Sohle der von der Feuerung entfernt liegenden Abtheilung ist eine Pfanne von Eisenblech oder von starken Bleitafeln eingesetzt; die andere Abtheilung, welche zunächst der Feuerung liegt, hat einen vertieften, aus Backsteinen gemauerten Herd. Die in den oben erwähnten Abdampfapparaten bereis concentrirte Schlempe kommt zunächst in einen auf dem Ofen stehenden Behälter, aus dem sie in die Pfanne abfließt. Hier verdampft die Schlempe durch Einwirkung der über sie hinziehenden Flamme so rasch, daß sie bald dickflüssig wird, indem die Ausscheidung der Salze beginnt. Die Masse muß dann von der Arbeitsöffnung aus mit einer eisernen Krücke sorgfältig durchgerührt werden, damit sie sich während des Eintrocknens nicht zusammenballt. Nachdem sie beinahe trocken geworden ist, bringt man sie mit einer eisernen Schaufel in die vordere Ofenabtheilung zur vollständigen Entwässerung und Verkohlung oder Röstung. Die Pfanne wird sofort wieder mit neuer Schlempe gefüllt. Die in die vordere Abtheilung gebrachte Masse entzündet sich daselbst nach kurzer Zeit, indem die salpetersauren Salze die Verbrennung eines Theils der organischen Substanzen bewirken, welche außerdem durch einen Luftstrom befördert wird, der über dem Feuerherde durch Oeffnungen in der Ofenmauer eindringt. Ein anderer Theil der organischen Substanzen wird gleichzeitig verkohlt. Es ist nun nöthig, das Feuer vorsichtig zu leiten, damit sich die Hitze nicht zu sehr steigert, weil sonst die Salzmasse theilweise schmelzen und dadurch hart und schwerlöslich werden würde. Außerdem entstehen bei zu starker Hitze Schwefelverbindungen, indem die schwefelsauren Salze durch Kohle reducirt werden. Sobald die Verkohlung der organischen Substanzen vollendet ist, hört die Flammenbildung an der Oberfläche der Salzmasse auf. Man nimmt dann eine Probe aus dem Ofen und laugt dieselbe mit Wasser aus. Bei gut geleiteter Röstung muß die filtrirte Lösung der Probe fast farblos sein; bei unvollendeter Röstung hat dagegen diese Lösung eine braune Farbe. Durch Sättigung derselben mit Säure wird der braune Körper in Flocken ausgefällt.

Nachdem man durch vorstehende Probe Gewißheit darüber erlangt hat, daß der Röstproceß vollendet ist, zieht man die Salzmasse mit einer eisernen Krücke aus dem Ofen und bringt das Product mehrerer Operationen zusammen in einen Haufen. Dasselbe glimmt dann 8 bis 10 Tage lang fort, wobei noch ein bedeutender Theil der Kohle verbrennt.

Wenn die Röstung gut geleitet wurde, so bildet die Schlempekohle eine leichte poröse Masse von schwarzgrauer Farbe mit weißen Flecken an der Oberfläche, und ist fast frei von Schwefelverbindungen. Beim Zerstoßen bemerkt man in ihrem Inneren kleine glänzende Krystalle von Salzen.

In manchen Fabriken, besonders in solchen, in denen auch die Raffinirung der Schlempekohle betrieben wird, setzt man die Röstung oft so weit fort, daß die Kohle vollständig verbrennt und daß ein fast weißes Product entsteht, welches man calcinirte Melassenpottasche nennt.

In den meisten großen Runkelrübenzuckerfabriken Deutschlands wird jetzt die Schlempe, ohne sie vorher in anderen Apparaten zu concentriren, direct in Flamm-

öfen mit zwei Abtheilungen verdampft, die beide mit Pfannen aus Eisenblech versehen sind. Diese Oefen sind ähnlich wie die oben beschriebenen eingerichtet, aber weit größer als jene. Fig. 62 stellt einen senkrechten Durchschnitt und Fig. 63 den Grundriß eines solchen Ofens im Maßstab von $^1/_{200}$ dar. In einem Ofen,

Fig. 62.

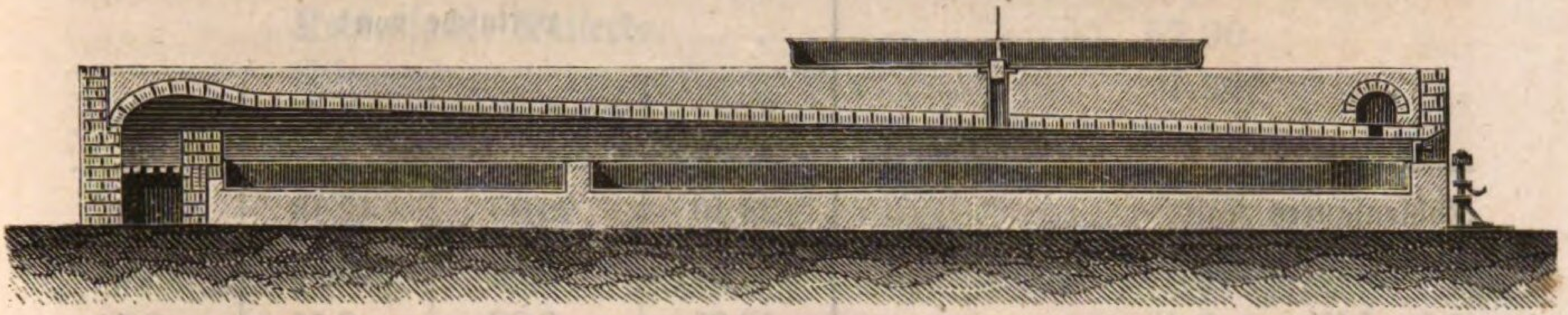
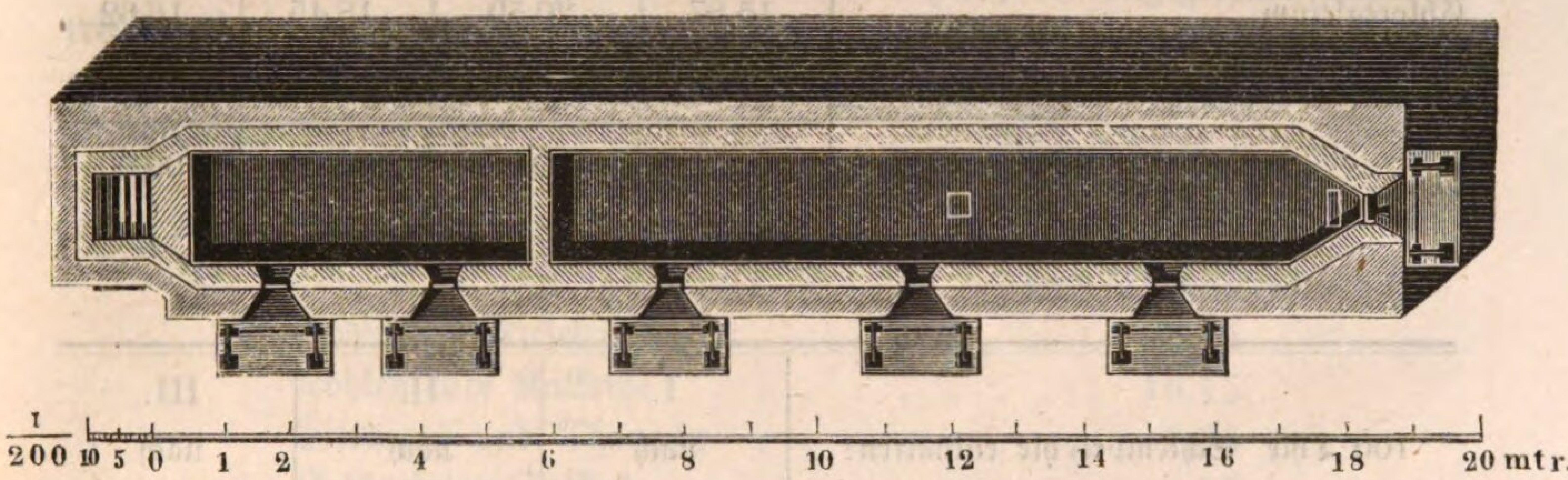


Fig. 63.



dessen Feuerung 1 Meter Länge auf 0,8 Meter Breite, dessen erste Pfanne 1,75 Meter Breite auf 5,25 Meter Länge und dessen zweite Pfanne 1,75 Meter Breite auf 12,5 Meter Länge hat, kann man täglich, d. h. in 24 Stunden, 250 bis 300 Kilogramm Schlempekohle produciren. Als Brennmaterial dient gewöhnlich ein Gemenge von 1 Thl. Braunkohle mit 2 Thln. magerer Steinkohle, von welchem für die oben erwähnte tägliche Production 44 hannoversche Himpten oder ungefähr 1,4 Cubikmeter verbraucht werden. Dieses Brennmaterial erfordert einen guten Zug, der durch einen Schornstein von etwa 35 Meter Höhe erzielt wird.

Da auch die erste Abtheilung dieser Oefen mit einer Pfanne aus Eisenblech versehen ist, so darf die Hitze nicht so weit gesteigert werden als in den oben beschriebenen kleineren Oefen mit gemauerten Herdsohlen. Eine starke Calcination oder ein eigentliches Weißbrennen der Salzmasse kann deshalb nicht stattfinden, und man muß sich auf die Verkohlung derselben beschränken.

Nach Mittheilungen von Kuhlmann, welche A. W. Hofmann in seinem vortrefflichen Berichte über die Industrieausstellung vom Jahre 1862 veröffentlicht hat, enthält die Schlempekohle 3 bis 10 Proc. Wasser und 10 bis 25 Proc. unlösliche Körper, unter denen sich kohlensaure Kalkerde, phosphorsaure Kalkerde und Kohle befinden. Der lösliche Theil besteht aus kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron, schwefelsauren Salzen und Chlorverbindungen, zuweilen mit geringen Mengen von Cyanverbindungen der Alkalimetalle.

Die Bestandtheile der Schlempekohle und der sogenannten Melassenpottasche aus verschiedenen Localitäten wechseln, besonders in Beziehung auf ihre Quantität, wie nachfolgende Analysen zeigen:

	Lefebvre fand in 100 Thln. Melassenpottasche von:			
	Lees.	Dünkirchen.	Albut.	Soissons.
Kohlensaures Kali	23,40	29,90	42,13	50,05
Kohlensaures Natron	25,52	19,66	19,22	16,54
Schwefelsaures Kali	12,95	9,88	2,55	3,22
Chlorrubidium	0,13	0,15	0,18	0,21
Chlorcalcium	15,87	20,59	18,45	16,62
Unlösliche Theile und Wasser	22,22	19,82	17,47	13,36
Summa	100,09	100,00	100,00	100,00

100 Thle. Schlempekohle enthalten:	I. nach Kuhlmann.	II. nach Kuhlmann.	III. nach Esselens.
Kohlensaures Kali	23,6	33,7	28,98
Kohlensaures Natron	20,4	20,5	19,83
Kohlensaures Ammoniak	—	—	0,07
Chlorkalium	17,1	17,0	22,54
Schwefelsaures Kali	7,7	12,0	6,95
Cyankalium	—	—	1,60
Schwefelverbindung	—	—	Spur
Kieselerde	—	—	0,11
Wasser	8,4	6,3	4,61
Unauflösliche Körper	22,8	10,5	15,31
Summa	100,0	100,0	100,00
Alkalimetrische Grade	34,8	44,0	37,86

100 Thle. der unauflöslichen Körper der Analyse III. enthalten:

Phosphorsaure Kalkerde (dreibasische)	5,70
Stickstoff	1,50
Kohlensaures Kali und Natron	0,30
Kieselsaures Kali und Natron	1,60
Kohlensaure Kalkerde	57,00
Eisenoxyd	1,30
Kohle	32,00
Sand	0,60
	100,00

Es ist zu bemerken, daß bei den vorstehenden drei Analysen, welche aus dem erwähnten Bericht von Hofmann entnommen sind, die angegebenen alkalimetrischen Grade (nach Descroizilles) nicht genau mit den Resultaten der Berechnung dieser Grade aus den gefundenen Mengen der kohlensauren Alkalien übereinstimmen.

100 Theile Schlempekohle enthalten:

	IV. nach Ducastel.
Kohle und Kieselerde	7,75
Kohlensaure Kalkerde	16,15
Eisenoxyd und Thonerde	7,35
Kohlensaure Talkerde	2,13
Schwefelcalcium	7,12
Chlorkalium	12,28
Kohlensaures Kali	31,68
Schwefelsaures Kali	1,33
Schwefelsaure Kalkerde	2,97
Kohlensaures Natron	1,76
Wasser	10,68
	101,20

Bei der Vergleichung der vorstehenden Analysen fällt es auf, daß der Natrongehalt, den Ducastel vor längerer Zeit fand, sehr gering ist gegen denjenigen, welchen die neueren Analysen von Kuhlmann und Esselens angeben.

Wenn auch hieraus kein bestimmter Schluß gezogen werden kann, so ist doch zu beachten, daß noch andere Beobachtungen vorliegen, nach denen die Zuckerrübe vorzugsweise Kali aufzunehmen scheint, so lange sich dasselbe in genügender Menge im Boden findet, während beim Mangel von Kali das Natron an dessen Stelle tritt. In guten Jahren sollen die Rüben bei großem Zuckerreichthum eine Asche (Schlempekohle) geben, welche ungewöhnlich reich an kohlensauren Alkalien ist, so daß deren alkalimetrischer Grad bis zu 50 steigt. Die in der Nähe des Meeres gezogenen Rüben geben eine an Natron reichere Asche, als diejenigen, welche im Binnenlande wachsen.

β. Die Reinigung der Schlempekohle.

Die fremden unlöslichen Körper, welche in der Schlempekohle enthalten sind, machen dieselbe zum directen Gebrauche untauglich und müssen deshalb ausgeschieden werden. In manchen Fabriken wendet man zu diesem Zwecke ein sehr einfaches Verfahren an, indem man die Schlempekohle mit Wasser auslaugt und die erhaltene Lauge zur Trockenheit verdampft. Man gewinnt auf diese Weise aus 100 Thln. Schlempekohle 45 bis 60 Thle. Pottasche, welche 50 bis 60 alkalimetrische Grade zeigt.

Ducastel fand in 100 Thln. einer solchen Pottasche:

67,20 Thle.	kohlensaures Kali
26,09 „	Chlorkalium
2,91 „	schwefelsaures Kali und
3,80 „	kohlensaures Natron
100,00	

Beim Verbrauch der Pottasche haben die fremden Salze häufig keinen Werth. Deshalb sind in neuerer Zeit bessere Reinigungsverfahren in Gebrauch gekommen, durch welche man reine Pottasche und die fremden Salze isolirt als Nebenproducte erhält. Diese Processe gründen sich auf die verschiedene Löslichkeit der einzelnen Salze bei verschiedenen Temperaturen. Sie bestehen im Wesentlichen in der abwechselnden Ausscheidung von Salzen aus einer Lösung der Schlempekohle durch Wasserentziehung (Verdampfung) und durch Wärmeentziehung (Abkühlung). Die technische Ausführung dieser Processe ist schwierig und complicirt; deshalb beschränkt man sich in vielen Rübenzuckerfabriken auf die Darstellung der Schlempekohle und verkauft dieselbe an Fabrikanten chemischer Producte zur weiteren Verarbeitung. Bei der nachfolgenden Beschreibung des Reinigungsverfahrens benutzen wir wieder die von A. W. Hofmann gemachten Mittheilungen über die Processe, welche Kuhlmann in seiner Fabrik anwendet.

Zunächst wird die Schlempekohle zwischen zwei mit Rippen versehenen eisernen Cylindern, die sich in entgegengesetzten Richtungen um ihre Achsen drehen, in grobes Pulver verwandelt. Für diese Arbeit, bei welcher in je 12 Stunden 2000 Kilogramm gemahlen werden können, genügt ein Mann.

Die zerkleinerte Masse wird dann ausgelaugt, wozu acht Kufen dienen, von denen jede 1320 Kilogramm Schlempekohle aufnimmt. Von 8 zu 8 Stunden wird je eine Kufe frisch gefüllt, so daß also in 24 Stunden $3 \times 1320 = 3960$ Kilogramm Schlempekohle ausgelaugt werden. Man kann diese Operation nach dem bei der Auslaugung der Holzasche üblichen Verfahren vornehmen. Weit vortheilhafter ist es aber, die von James Shanks für die Auslaugung der künstlichen Soda eingeführte Methode, welche wir bei der Abhandlung dieses Artikels beschreiben werden, anzuwenden.

Die gewonnene Lauge hat ungefähr 27° Bé. oder 1,229 specif. Gew. Sie fließt in ein Reservoir aus Eisenblech von 21000 Liter Inhalt, in dem sie durch

Benutzung von Wärme, die bei anderen Processen verloren geht, bis auf 30° Bé. oder 1,261 specif. Gewicht concentrirt wird. Dabei scheidet sich als erstes Rohproduct eine erhebliche Menge von schwefelsaurem Kali ab, welches durch organische Substanzen dunkel gefärbt ist. Man sammelt dieses Salz und befreit es von der anhängenden Lauge. Immerhin bleibt so viel von dieser zurück, daß das Salz 5 bis 6 alkalimetrische Grade zeigt, während es etwa 80 Proc. schwefelsaures Kali enthält.

Die vom Salz abgezogene Lösung wird in cylindrischen Kesseln von je 9000 Liter Inhalt vermittelst Wasserdampf von 3 Atmosphären Spannung, welcher durch ein in jedem Kessel liegendes Schlangenrohr streicht, erhitzt und bis zu 42° Bé. oder 1,408 specif. Gew. verdampft. Dabei scheidet sich als zweites Rohproduct ein Gemenge von schwefelsaurem Kali mit kohlensaurem Natron aus, dessen alkalimetrischer Grad zuweilen bis 30 steigt. Man unterbricht nun die Heizung und läßt jene Salze absetzen, wozu einige Stunden nöthig sind.

Die klar gewordene noch heiße Lauge wird dann vermittelst eines Hebers in Krystallisationsgefäße abgezapft. Man läßt sie in diesen Gefäßen genau bis zu 30° C. abkühlen, wobei sich Chlorkalium absetzt, welches gesammelt und von der anhängenden Lauge durch Abtropfen befreit wird. Dieses dritte Rohproduct enthält etwa 90 Proc. reines Chlorkalium und zeigt 3 bis 5 alkalimetrische Grade. Wenn man aber aus Versehen die Temperatur unter 30° C. herabsinken ließ, so findet man das Chlorkalium mit großen harten Krystallen von kohlensaurem Natron bedeckt, und dieses Salz ist dann nur durch neue Auflösung von jenem zu trennen.

Die vom Chlorkalium abgezogene Lauge, welche eine Stärke von 42° Bé. hat, wird im Winter bis zu 48° Bé. oder 1,49 specif. Gew. und im Sommer bis zu 49° Bé. oder 1,51 specif. Gew., ja bei großer Hitze selbst bis zu 51° Bé. oder 1,54 specif. Gew. in Apparaten von je 2000 Liter Rauminhalt abgedampft. Bei dieser Operation schlägt sich als viertes Rohproduct eine große Menge von Soda nieder, deren erste Partieen 82 alkalimetrische Grade zeigen, deren Reinheit aber nach und nach abnimmt, so daß gegen Ende der Operation der Grad bis 50 sinkt.

Nachdem sich die Soda zu Boden gesetzt hat, wird die darüber stehende Lauge in kleine Krystallisationsgefäße von je 250 Liter Inhalt gefüllt, in welchen man sie vollkommen abkühlen läßt. Jedes dieser Gefäße liefert dann ungefähr 130 Kilogramm eines krystallisirten Doppelsalzes von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali, dessen Zusammensetzung veränderlich ist, aber annähernd nach der neuen Symbolik durch die Formel: $2\,Na^2CO^3 + K^2CO^3 + 12\,H^2O$, oder nach der bisherigen Schreibweise durch die Formel: $2\,(NaO, CO_2) + KO, CO_2 + 12\,HO$ ausgedrückt wird. Otto giebt in seinem Lehrbuche für dieses Salz die Formel: $KaO, CO_2 + NaO, CO_2 + 24\,HO$. Es bildet das fünfte Rohproduct.

Die Mutterlaugen, welche nach der Krystallisation dieses Doppelsalzes zurückbleiben, haben eine sehr dunkle Farbe. Man verdampft und calcinirt sie in Flammöfen, wobei die färbenden organischen Substanzen verbrennen. Dadurch

erhält man als sechstes Rohproduct eine unreine Pottasche, welche von Eisenoxyd roth gefärbt ist und deshalb „rothes Salz“ genannt wird.

Die auf vorstehende Weise erhaltenen Producte werden nun durch weitere Reinigung zu Handelswaaren brauchbar gemacht. Wir stellen dieselben nochmals zusammen, um bei den nachfolgenden Mittheilungen über ihre Benutzung und über das Reinigungsverfahren die Uebersicht zu erleichtern.

Es sind:

1. Schwefelsaures Kali mit anhängender alkalischer Lauge, welches 5 bis 6 alkalimetrische Grade zeigt.
2. Schwefelsaures Kali gemengt mit kohlensaurem Natron, dessen alkalimetrischer Grad bis zu 30 steigt.
3. Chlorkalium mit anhängender Lauge, welches 3 bis 5 alkalimetrische Grade zeigt.
4. Soda von 50 bis 82 alkalimetrischen Graden.
5. Doppelsalz von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali.
6. Pottasche oder sogenanntes „rothes Salz“.

1. und 2. Sowohl das schwefelsaure Kali der ersten als auch dasjenige der zweiten Ausscheidung, welches viel kohlensaures Natron enthält, kann leicht durch Auswaschung mit kaltem Wasser von den fremden Salzen getrennt werden. Kuhlmann benutzt dieses Product zur Erzeugung von kohlensaurem Kali durch Schmelzung mit Kreide und Kohle nach dem Verfahren, welches Leblanc für die Sodafabrikation eingeführt hat und welches wir später ausführlich abhandeln werden. Bei dieser Operation ist die färbende organische Substanz im schwefelsauren Kali ohne Nachtheil. Die Ausziehung der fremden Salze ist dabei nicht durchaus nöthig, weil die gewonnene rohe Pottasche mit der Schlempekohle zusammen ausgelaugt wird, so daß jene Salze wieder in die Lösung der letzteren übergehen und also nicht verloren werden.

3. Das Chlorkalium, welches nur wenig kohlensaures Kali enthält, kann ebenfalls durch Auswaschung mit kaltem Wasser leicht gereinigt werden. Dieses Verfahren ist selbst dann noch anwendbar, wenn das Chlorkalium 20 alkalimetrische Grade zeigt. Wenn aber bei Störungen im normalen Gange der Operationen Chlorkalium vorkommt, welches noch reicher an kohlensaurem Alkali ist, so muß dasselbe wieder aufgelöst werden. Bei einem alkalimetrischen Grad zwischen 20 und 40 macht man eine siedende Lösung der Salze von 33° Bé. oder 1,29 specif. Gew. und läßt dieselbe abkühlen. Man erhält dann große kubische Krystalle von Chlorkalium. Die zurückbleibende Mutterlauge wird mit derjenigen vereinigt, aus welcher man das rothe Salz gewinnt.

Wenn der alkalimetrische Grad des Salzgemenges, welches Chlorkalium enthält, höher ist als 40, so findet sich auch viel schwefelsaures Kali in demselben. Man löst es dann in siedend heißem Wasser auf und verdampft die erhaltene Lösung bis zu 36° Bé. oder 1,33 specif. Gew. Bei diesem Concentrationsgrade scheidet sich eine Salzmasse aus, welche 50 Proc. schwefelsaures Kali enthält. Man zieht dann die Lauge in ein Krystallisirgefäß ab und läßt sie bis zu

40^0 C. erkalten. Dabei scheidet sich eine bedeutende Menge fast reines schwefelsaures Kali aus. Die warme Mutterlauge wird in einen zweiten Behälter abgelassen, in welchem sie nach vollkommener Abkühlung eine reichliche Krystallisation von Chlorkalium liefert. Die nun noch gebliebene Mutterlauge setzt man der aus Schlempekohle gewonnenen frischen Lauge zu.

4. Die Soda, welche nicht viel weniger als 80 alkalimetrische Grade zeigt, reinigt man am leichtesten durch Auswaschung mit einer kalten gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron, welche die fremden Salze auflöst. Man erhält auf diese Weise ein ziemlich reines Product von 90 alkalimetrischen Graden. Wenn aber die Soda eine sehr große Menge von fremden Salzen enthält, so muß die Trennung durch Auflösung und Krystallisation vorgenommen werden.

5. Das Doppelsalz von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali wird in einem Kessel von Gußeisen erhitzt, wobei es zunächst in seinem Krystallwasser schmilzt. Gewöhnlich bringt man vor dem Eintragen des Salzes etwas Wasser in den Kessel, um die Bildung einer Salzkruste an der heißen Wand desselben zu verhindern. Bei weiterem Erhitzen scheidet sich dann, während das Wasser verdampft, kohlensaures Natron, welches 1 Aeq. Wasser enthält, als krystallinisches Pulver aus. Dasselbe wird vermittelst eines eisernen Löffels aus der Lauge gefischt und dann durch Auswaschung mit kalter Lösung von kohlensaurem Natron gereinigt. Die Mutterlauge, welche im Kessel zurückbleibt, enthält hauptsächlich kohlensaures Kali. Man kann sie entweder der Lauge zusetzen, welche das rothe Salz liefert, oder man kann sie direct zur Darstellung von Pottasche durch Verdampfung benutzen.

6. Das rothe Salz löst man in siedendem Wasser auf und concentrirt die erhaltene Lösung zu 49 bis 50^0 Bé. oder 1,51 bis 1,52 specif. Gew. Dabei setzt sich etwas schwefelsaures Kali und kohlensaures Natron ab, welche man sammelt und reinigt. Die heiße Lauge wird in Krystallisirbehälter abgezogen, wo sich während der Abkühlung wieder Doppelsalz von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali ausscheidet, welches man mit dem der ersten Krystallisation vereinigt. Die nun noch gebliebene Mutterlauge wird in einem Flammofen zur Trockenheit verdampft und liefert nach gehöriger Calcination eine weiße, gute, gereinigte Pottasche, welche nicht mehr als 4 Proc. Natron enthält und 70 alkalimetrische Grade zeigt. Das in der Fabrik von Kuhlmann gewonnene Product enthält:

91,5	Proc.	kohlensaures Kali
5,5	„	kohlensaures Natron und
3,0	„	schwefelsaures Kali
100,0		

In der großen Rübenzuckerfabrik zu Waghäusel stellt man durch ein ähnliches Reinigungsverfahren bedeutende Mengen von Pottasche dar, welche, wie nachfolgende Analysen zeigen, fast ebenso reich an kohlensaurem Kali ist, als die in der Fabrik von Kuhlmann gewonnene.

In 100 Thln. Pottasche von Waghäusel fanden:

	v. Groningen	Keller
Kohlensaures Kali	94,392	88,73
Kohlensaures Natron . . .	Spur	6,45
Schwefelsaures Kali . . .	0,282	2,27
Chlorkalium	2,409	1,01
Jodkalium	0,111	0,03
Kieselerde	0,700	0,12
Phosphorsäure	—	Spur
Wasser	1,764	1,39
Unlösliche Körper	0,183	—
Summe . .	99,841	100,00

Pesier hat Pottasche und Soda untersucht, welche durch Raffinirung aus der nämlichen Partie Schlempekohle gewonnen war. Er fand in 100 Theilen:

	Pottasche	Soda
Kohlensaures Kali	76,44	7,41
Kohlensaures Natron . . .	16,33	59,00
Schwefelsaures Kali . . .	1,20	0,90
Chlorkalium	4,16	10,40
Wasser	0,60	21,40
Unlösliche Körper	1,15	0,89
Summe . .	99,88	100,00

c. Die Gewinnung der Pottasche aus dem Schweisse der Wolle.

Die Wolle der Schafe ist mit einer fetten, gelben Schmiere durchdrungen, dem sogenannten Schweiß, welcher von der Haut der Thiere ausgeschieden wird. Dessen Menge verändert sich mit der Qualität der Wolle und wächst mit zunehmender Feinheit derselben. Bei den Schafen mit grober Wolle findet man nur sehr wenig Schweiß, während die Vließe edler Merinoschafe oft so viel davon enthalten, daß sie fast triefen. Der Schweiß besteht aus einer Verbindung von Kali mit stickstoffhaltiger Säure, aus fetter Materie, die theils frei, theils mit Erden, hauptsächlich mit Kalkerde, zu unlöslicher Seife verbunden ist, und aus geringen Men-

gen von kohlensaurem und essigsaurem Kali, Chloralkalimetallen und einer riechenden Substanz. Sein Natrongehalt ist sehr gering. Der Schweiß wird von Wasser leicht aufgenommen, indem dasselbe die Verbindungen der Alkalimetalle löst und die übrigen Substanzen aufschwemmt. Vauquelin hat schon im Jahre 1803 festgestellt, daß sich im Schweiße der Schafwolle eine beträchtliche Menge von Kali findet.

Nach Untersuchungen von Chevreul enthält die rohe bei 100° C. getrocknete Wolle der Merinos in 100 Thln.:

26,06	Thle.	erdige Stoffe, welche sich nach der Waschung der Wolle im Wasser absetzen,
32,74	„	Wollenschweiß, der in kaltem Wasser löslich ist,
8,57	„	eines besondern Fettes,
1,40	„	erdige Stoffe, hauptsächlich Kalkerde, welche mit Fett zu unlöslicher Seife verbunden sind, und
31,23	„	eigentliche Wolle.
100,00		

Fr. Krocker hat im Jahre 1866 Untersuchungen von ungewaschenen Wollen angestellt und dabei gefunden, daß bei verschiedenen Thieren, selbst wenn deren Wolle von anscheinend gleicher Beschaffenheit ist, doch große Abweichungen in den Bestandtheilen derselben vorkommen.

Bei diesen Untersuchungen wurde der Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknen der Wolle bei 100° C., der Gehalt an löslichem Schweiß durch erschöpfendes Waschen bei $22^1/_2$° C. in destillirtem Wasser, also durch den Waschverlust, der Gehalt an Fett durch Behandlung der getrockneten Wolle mit Aether oder Schwefelkohlenstoff und die Haarmenge durch Wägen des entfetteten Rückstandes bestimmt.

Die von Erde, Staub u. s. w. befreite „Vließwolle vom Schulterblatte zehn verschiedener Thiere aus der Proskauer Mutterherde“ hatte folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.
Feuchtigkeit . .	12,500	9,852	13,908	12,410	11,312
Waschverlust . .	32,206	34,271	36,022	40,615	21,635
Fett	24,322	24,898	17,107	13,435	32,048
Haar	29,962	30,979	32,963	32,540	35,005
	98,990	100,000	100,000	99,000	100,000

	6.	7.	8.	9.	10.
Feuchtigkeit . .	13,833	12,227	12,217	14,141	9,271
Waschverlust . .	27,916	23,289	25,284	28,661	20,198
Fett	22,250	26,276	22,921	17,424	29,304
Haar	36,001	38,208	39,578	39,774	41,227
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Fuchs erhielt aus einem Bließ 300 Gramm Schweiß und fand darin:

Schwefelsaures Kali . . .	7,5	Gramm
Kohlensaures Kali	133,5	„
Chlorkalium	9,0	„
Organische Stoffe	150,0	„
	300,0	Gramm.

Seit kurzer Zeit haben nun Maumené und Rogelet in Reims und in anderen Hauptorten der Wollwaarenindustrie Frankreichs, wie Elboeuf und Fourmies, angefangen, den Schweiß der Wolle zur Darstellung von Pottasche zu verwenden. Nach den genannten Chemikern ist der lösliche Schweiß ein neutrales Kalisalz mit einer stickstoffhaltigen, übrigens noch unbekannten organischen Säure; dessen Menge beträgt in ordinärer roher Wolle durchschnittlich 15 Proc. Zu dem Zwecke, Pottasche daraus darzustellen, kaufen die Unternehmer die Lösungen, welche in den Wollenwaarenfabriken durch Auswaschung der rohen Wolle mit kaltem Wasser gewonnen werden. Um dieselben möglichst concentrirt zu erhalten, drückt man die Wolle in Bottiche ein und laugt sie in solcher Weise aus, daß alles Wasser durch mehrere Partieen Wolle fließt und jede einzelne Partie Wolle mehrmals, zuletzt mit frischem Wasser, gewaschen wird. Nach der Stärke der Lösungen richten sich deren Preise.

Chandelon theilt in seinem Berichte über die Industrieausstellung vom Jahre 1862 folgende Tabelle mit, welche nach Maumené und Rogelet die Menge und den Werth der bis zu bestimmten specifischen Gewichten concentrirten Schweißlösungen angiebt, die man aus je 1000 Kilogrammen Wolle erhält.

Schweißlösung aus 1000 Kilogr. Wolle.		Preis für 1 Hectoliter.	Werth der gesammten Lösung.
Hectoliter	Specif. Gewicht	Franken	Franken
27,40	1,03	— Fr. 20 Cent.	5 Fr. 48 Cent.
16,07	1,05	— „ 65 „	10 „ 45 „
7,91	1,10	2 „ 10 „	16 „ 61 „
5,24	1,15	3 „ 35 „	17 „ 55 „
3,92	1,20	4 „ 65 „	18 „ 23 „
3,13	1,25	5 „ 90 „	18 „ 47 „

Die Auswaschung von 1000 Kilogramm Wolle kostet höchstens 3 Franken und kann folglich einen reinen Gewinn von 15 Fr. 47 Cent. abwerfen.

Die Schweißlösungen werden in Fässern zur Pottaschenfabrik gefahren und dort zur Trockenheit verdampft. Den dadurch erhaltenen Rückstand bringt man dann in eisernen Retorten zum Glühen. Dabei entwickelt sich viel Kohlenwasserstoffgas mit Ammoniak, welches man durch Reinigungsapparate gehen läßt, um

das Ammoniak zurückzuhalten und das Kohlenwasserstoffgas zur Beleuchtung brauchbar zu machen. Der in der Retorte bleibende verkohlte Rückstand enthält die alkalischen Salze, welche durch Auslaugung mit Wasser ausgezogen werden. In der gewonnenen Lauge findet sich dann kohlensaures Kali mit Chlorkalium und schwefelsaurem Kali. Diese Salze werden durch Verdampfung der Lösung und Krystallisation von einander getrennt.

Die Pottasche, welche man durch vorstehendes Verfahren gewinnt, soll nach Maumené frei von Natron sein, was für die Fabrikation von Krystallglas von großem Werth wäre. Jacquelain hat dies bestritten, und auch Balard hat in solcher Pottasche einige Procente Natron gefunden.

Der bei der Auslaugung bleibende unlösliche Rückstand enthält Kieselerde, Kalkerde und Thonerde mit etwas Eisenoxyd und Phosphorsäure, außer der fein vertheilten Kohle, welche als gut deckende schwarze Farbe brauchbar ist.

Nach den im Bericht von A. W. Hofmann über die Industrieausstellung vom Jahre 1862 veröffentlichten Angaben der Herren Maumené und Rogelet wiegt die Wolle, welche ein Schaf bei einer gewöhnlichen Schur liefert, etwa 4 Kilogramm und enthält 600 Gramm Schweiß mit 33 Proc. oder 198 Gramm reinem kohlensaurem Kali, wovon beim technischen Betrieb etwa 173 Gramm gewonnen werden. Nun waschen

die Fabrikanten von Reims jährlich	10000000	Kilogramm Wolle	
" " " Elboeuf "	15000000	" "	und
" " " Fourmies "	2000000	" "	
also zusammen	27000000	Kilogramm Wolle,	

die von 6750000 Schafen herstammt. Dieses Quantum Wolle könnte nach vorstehenden Mittheilungen 1 167 750 Kilogramm reines kohlensaures Kali liefern im Werthe von 2000000 bis 2250000 Franken, während die gesammten Lösungen, aus denen dieses Product zu gewinnen wäre, nach obiger Preistabelle mindestens 147960 und höchstens 498690 Franken kosten würden. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß dieser Industriezweig mit bedeutendem Gewinn im Großen betrieben werden kann.

Maumené und Rogelet rechnen, daß in Frankreich 47000000 Schafe existiren, und daß also, wenn sämmtliche Wolle, welche diese Thiere liefern, nach obigem Verfahren behandelt würde, die ganze Menge der für den Verbrauch Frankreichs nöthigen Pottasche, nämlich 12000000 Kilogramm jährlich, daraus gewonnen werden könnte.

Durch eine ähnliche Rechnung findet Chandelon für Belgien, daß dieses Land, welches in den Jahren von 1856 bis 1859 jährlich durchschnittlich 12480000 Kilogramm Wolle verbraucht hat, aus dem darin enthaltenen Schweiß ungefähr den vierten Theil der Pottasche, die es verbraucht, nämlich jährlich 796580 Kilogramm, gewinnen könnte. Den Verbrauch der englischen Wollenwaarenfabriken schätzt man nach Knapp auf 77 Millionen Vließe jährlich, entsprechend 19 Millionen Kilogramm kohlensaurem Kali.

Die Ausdehnung, welche bei vorstehenden Berechnungen zu Grunde liegt, kann indessen der neue Gewerbszweig niemals gewinnen, weil es nicht möglich ist,

die Schweißlösungen zu verwerthen, welche durch die im ganzen Lande verbreitete Auswaschung kleiner Partieen von Wolle gebildet werden. Nur in den großen Centralpunkten der Wollenwaareinindustrie können jene Lösungen gesammelt und mit Vortheil verarbeitet werden. Aber auch hier wird dieses Geschäft voraussichtlich nicht von langer Dauer sein, denn man darf von der Einsicht der Landwirthe erwarten, daß dieselben, nachdem sie erfahren haben, wie bedeutend die Mengen von Kalisalzen sind, welche aus ihrem Boden in die Wolle der Schafe übergehen, bald dahin kommen werden, die Auswaschung der Wolle vor der Ausfuhr selbst zu besorgen und mit den Schweißlösungen die zur Erhaltung der Fruchtbarkeit nöthigen Substanzen dem Boden zurückzugeben.

d. Die Vorschläge zur Gewinnung von Pottasche aus Materialien des Mineralreichs.

Obgleich die Pottasche schon bei manchen ihrer bedeutendsten Anwendungen durch Soda verdrängt worden ist, und obgleich man hoffen darf, daß weitere Ersatzmittel für dieselbe auch bei noch anderen Gewerben zu finden sind, so müßte sich doch in Folge der fortwährenden Ausdehnung der Industriezweige, bei welchen sie unentbehrlich bleibt, und in Folge der wachsenden Erkenntniß, daß der Raub der Kalisalze aus Feldern und Wäldern den Grundbesitzern selbst und der gesammten Bevölkerung zum größten Schaden gereiche, ein Mangel an Pottasche immer mehr fühlbar machen, wenn nicht neue Wege gefunden werden, um große Mengen derselben aus Materialien darzustellen, welche nicht von der organischen Natur, sondern direct vom Mineralreich herstammen. Diese technische Aufgabe ist eine der wichtigsten unserer Zeit; wir müssen deshalb einen Augenblick bei den Vorschlägen verweilen, welche zu deren Lösung gemacht und zum Theil schon mit Erfolg ausgeführt worden sind.

Wir haben bereits bei den Nebenproducten des Kochsalzes in der ersten Lieferung dieses Werkes (S. 160 ff.) die Gewinnung von Kalisalzen aus den Steinsalzlagern und aus dem Meerwasser betrachtet. Seit jener Publication sind neue Operationen bei diesem Fabrikationszweig eingeführt worden, welche von großer Wichtigkeit werden können.

In Staßfurt trennt jetzt Grüneberg die einzelnen Bestandtheile des Abraumsalzes durch nasse auf die Verschiedenheit ihrer specifischen Gewichte gegründete Aufbereitung.

Das Abraumsalz, welches von den Bergwerken geliefert wird, enthält als Hauptbestandtheile:

50 bis 55 Proc. Carnallit ($KaCl + 2\,MgCl + 12\,HO$) von 1,618 specif. Gew.
25 „ 30 „ Steinsalz ($NaCl$) von 2,16 specif. Gew.
10 „ 15 „ Kieserit ($MgO, SO_3 + HO$) von 2,517 specif. Gew. mit einer erheblichen Menge Anhydrit (CaO, SO_3) von 2,968 specif. Gew.

Zur Zerlegung in seine Bestandtheile wird das Abraumsalz zunächst zerkleinert und gesiebt, um es auf gleichmäßiges grobes Korn zu bringen. Nachher schüttet man es in einen Setzapparat, welcher anstatt Wassers gesättigte Lösung von Chlormagnesium enthält, die bei der Reinigung der Abraumsalze durch Auflösung

und Krystallisation als Mutterlauge abfällt. Dieser Apparat besteht aus einem Kasten, in welchen ein mit vielen kleinen Löchern versehener Boden eingelegt ist, auf dem man das Abraumsalz unter der Flüssigkeit ausbreitet. Der Kasten ist unten mit einem Cylinder verbunden, in welchem ein Kolben hin und her bewegt wird, um die Flüssigkeit im Kasten abwechselnd hinaufzudrücken und wieder herabsinken zu lassen. Durch diese Bewegung der Flüssigkeit werden die einzelnen Salzkörner in umgekehrtem Verhältniß zu ihren specifischen Gewichten mehr oder weniger rasch und weit in die Höhe geschwemmt, sinken bei rückläufiger Bewegung der Flüssigkeit wieder herab und lagern sich allmälig so ab, daß die oberste Schicht nur aus Carnallit besteht, unter welchem dann Steinsalz, Kieserit und Anhydrit abgesondert folgen. Durch diese mechanische Trennung wird die nachfolgende Reinigung der Salze und namentlich die Darstellung von Chlorkalium aus dem Carnallit oder dem Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium, welche schon auf Seite 171 besprochen wurde, sehr erleichtert.

Wenn das Chlorkalium zur Darstellung von Pottasche benutzt werden soll, so muß es zunächst in schwefelsaures Kali umgewandelt werden. Dies kann durch Zersetzung mit Schwefelsäure geschehen; es ist aber weit vortheilhafter, dazu die im Abraumsalze enthaltene schwefelsaure Talkerde, d. h. den Kieserit, zu verwenden. Dieses unlösliche Mineral muß zunächst durch Einführung von 6 Aeq. Krystallwasser in lösliches Bittersalz verwandelt werden, welches man darauf mit Chlorkalium in schwefelsaures Kali und Chlormagnesium umsetzt. Das Nähere über die Operationen, welche hierzu in Staßfurt eingeführt sind, ist noch nicht bekannt. Nach H. Stöß soll dort auch aus dem bei Behandlung des Kainits ($KaO, SO_3 + MgO, SO_3 + MgCl + 6\,HO$) mit Wasser, welches das Chlormagnesium auszieht, zurückbleibenden Doppelsalze von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurer Talkerde durch Zersetzung mit Chlorkalium schwefelsaures Kali dargestellt werden. Man löst die Salze zusammen bei Siedhitze in Wasser auf, wonach beim Erkalten der Lösung schwefelsaures Kali herauskrystallisirt und Chlormagnesium in der Mutterlauge bleibt.

Nach G. Clemm soll sich aus einer gesättigten Lösung von Chlorkalium und überschüssiger schwefelsaurer Talkerde bei einem Druck von 10 Atmosphären alles Kali als schwefelsaures Kali ausscheiden.

Im südlichen Frankreich wird ebenfalls aus Chlorkalium und Bittersalz, welche aus den Mutterlaugen der Meersalinen in großen Mengen gewonnen werden, schwefelsaures Kali zur Fabrikation von Pottasche dargestellt.

Das schwefelsaure Kali, welches man auf obige Weise producirt oder direct bei der Verarbeitung von Abraumsalz sowie von Mutterlaugen der Meersalinen gewinnt, wird nach dem von Leblanc für die Fabrikation der künstlichen Soda entdeckten Verfahren, welches wir später besprechen werden, nämlich durch Schmelzung mit Kohle und kohlensaurer Kalkerde, in kohlensaures Kali verwandelt. Durch Auslaugung der geschmolzenen Masse und Verdampfung der Lauge erhält man eine ziemlich reine Pottasche. Bei diesem Processe kommen technische Schwierigkeiten vor, die bei der Darstellung von Soda nicht stattfinden und einige bis jetzt noch geheim gehaltene Abänderungen des von Leblanc gegebenen Verfahrens erfordern.

Es sind auch Vorschläge gemacht worden, um aus Chlorkalium ohne vorgängige Umsetzung in schwefelsaures Kali Pottasche oder Aetzkali zu gewinnen. Wir erwähnen dieselben nur kurz, da sie kaum Aussicht auf praktische Erfolge gewähren.

Tilghman zersetzt Chlorkalium unter Mitwirkung von Wasserdämpfen in der Glühhitze durch Kieselerde. Dabei entweicht Salzsäure und es bleibt ein Kalisilicat zurück, welches durch Kohlensäure zerlegt und in kohlensaures Kali verwandelt wird.

Gossage, Jacquemart, Deville und Le Chatellier haben vorgeschlagen, bei obigem Verfahren Thonerde anstatt der Kieselerde anzuwenden, wodurch man Kalialuminat erhält, welches ebenfalls mit Kohlensäure zersetzt wird.

Ferner hat man empfohlen, eine Lösung von Chlorkalium mit doppelt-kohlensaurem Ammoniak zu versetzen, wobei sich ein großer Theil des Kalis als schwerlösliches doppelt-kohlensaures Kali abscheidet.

Endlich ist vorgeschlagen worden, Chlorkalium mit Kieselfluorwasserstoffsäure zu behandeln, wobei Chlorwasserstoffsäure und schwerlösliches Kieselfluorkalium, aus dem durch Kalkhydrat kaustisches Kali gebildet wird, entstehen.

Nicht allein im Meerwasser und in den erwähnten Steinsalzlagern finden sich unerschöpfliche Quantitäten von Kali, sondern auch in verschiedenen als Gemengtheile großer Gebirgsformationen auftretenden Mineralien, namentlich im Glimmer und im Kalifeldspath (Orthoklas), welche Hauptbestandtheile des Gneises und des Granits bilden. Diese Gebirgsarten enthalten häufig bis zu 40 Proc. Feldspath und über 7 Proc. Kali. Im Glimmer finden sich zwischen 5 und 11 Proc., im Kalifeldspath häufig über 16 Proc. Kali als Silicat. Bei den Bestrebungen, Kali oder nutzbare Kaliverbindungen aus Gesteinen zu gewinnen, ist nur der Kalifeldspath zu berücksichtigen, weil derselbe am reichsten an Kali ist und weil er sich auch isolirt in ziemlich großen Massen findet. Er besteht aus neutralem kieselsaurem Kali mit neutraler kieselsaurer Thonerde ($KaO, SiO_3 + Al_2O_3, 3\,SiO_3$) und enthält in 100 Thln.:

64,78	Kieselsäure
18,38	Thonerde und
16,84	Kali
100,00	

Die Zersetzung des Feldspaths geht schwer von Statten; sie erfordert sehr starke Agentien und eine äußerst feine Zertheilung des Minerals, welche dadurch erleichtert wird, daß man dasselbe glühend macht und dann in Wasser ablöscht. Der Feldspath wird dabei mürbe, so daß er sich leicht mahlen läßt. Zur Benutzung seines Kaligehalts sind verschiedene Vorschläge gemacht worden. Dieselben bezwecken zum Theil die directe Darstellung von kaustischem oder kohlensaurem Kali, zum Theil die Gewinnung anderer neutraler Kalisalze.

Sprengel hat schon im Jahre 1830 Alaun dargestellt, indem er fein gepulverten Feldspath mit concentrirter Schwefelsäure zu steifem Teig anmachte. Die Säure zersetzt den Feldspath, aber sehr langsam, so daß erst nach mehreren

Monaten durch Wasser aus der Masse eine erhebliche Menge von Alaun ausgezogen werden kann.

Später schlug Turner vor, gepulverten Feldspath mit neutralem schwefelsaurem Kali zu schmelzen und darauf die Masse auszulaugen. Die Lösung enthält Kalisilicat, welches durch Digestion mit Kalkhydrat in Aetzkali und unlösliches Kalksilicat umgesetzt wird; der ausgelaugte unlösliche Rückstand liefert durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure Alaun und Kieselerde. Dieser Proceß kann nicht mit Vortheil ausgeführt werden, weil die sehr hohe bei der Schmelzung nöthige Temperatur einen zu großen Kostenaufwand für Brennmaterial und für Reparatur der Oefen verursacht.

Aus vorstehendem Grunde ist es auch nicht thunlich, den Feldspath durch Schmelzung mit Chlorcalcium zu zersetzen, wobei nach der Beobachtung von Kuhlmann Chlorkalium und Kalksilicat entstehen.

Ebenso unbrauchbar sind die Vorschläge von Tilghman, den gepulverten Feldspath mit Kochsalz oder mit einem Gemenge von gebranntem Kalk und Gyps zu glühen, wobei durch Auslaugung im ersten Falle Chlorkalium und im zweiten Falle schwefelsaures Kali gewonnen werden soll.

E. Meyer hat ein Verfahren vorgeschlagen, welches auf die Beobachtung von Fuchs gegründet ist, wonach der Feldspath bei starkem Glühen mit Kalk zersetzt wird. Durch Wasser läßt sich aus der geglühten Masse Aetzkali ausziehen, aber nur sehr langsam. Meyer hat nun gefunden, daß unter einem Druck von 7 bis 8 Atmosphären die Extraction des Kalis durch Wasser rasch und ziemlich vollständig von Statten geht. Um mit gutem Erfolg zu operiren, ist es nöthig, einen großen Ueberschuß von Kalkerde zu nehmen. Meyer schreibt auf je 1 Aeq. Feldspath 14 bis 19 Aeq. Kalkerde oder auf 100 Thle. Feldspath 140 bis 190 Thle. Kalkerde vor, welche er entweder als Hydrat oder als Carbonat anwendet. Die Materialien werden fein gepulvert und sehr innig gemengt einer beinahe zum Weißglühen gesteigerten Hitze ausgesetzt. Dabei sintert das Gemenge; es wird wieder gemahlen und dann in einem Hochdruckkessel mit Wasser extrahirt, welches man so stark erhitzt, daß die Spannung etwa 8 Atmosphären erreicht. Die erhaltene Lösung von Aetzkali wird durch Decantation oder Filtration vom festen Rückstand, der als Material zur Fabrikation von Cement dienen kann, getrennt. Aus Feldspath, welcher 13,6 Proc. Kali und 0,36 Proc. Natron enthielt, extrahirte Meyer auf diese Weise 9 bis 11 Proc. Alkali oder $^{64}/_{100}$ bis $^{79}/_{100}$ des ganzen Gehalts. Dennoch bietet das Verfahren keine Aussicht auf gewerblichen Erfolg dar, weil zur Glühung sehr viel Brennmaterial nöthig ist, und weil die Behandlung von 290 Thln. Material unter Hochdruck, für die Extraction von 9 bis 11 Thln., also höchstens $3^{8}/_{10}$ Proc. Kali, zu große Kosten erfordert.

Wir kommen nun endlich zu einem Verfahren, welches voraussichtlich gewerblich ausführbar sein wird. Dasselbe ist von F. O. Ward in Verbindung mit Wynants gefunden worden. Die genannten Chemiker setzen ein Gemenge von fein gemahlenem Feldspath mit Fluorcalcium und Kreide, welcher vorher etwas Wasser und dann gebrannter Kalk beigemischt wurde, einer schwachen Rothglühhitze aus, bis die Masse eine poröse Fritte bildet, was höchstens einige Stun-

den erfordert. Dabei entsteht wahrscheinlich basisch kieselsaure Kalkerde, ein Kalkerdealuminat und Fluorkalium. Bei Auslaugung der geglühten Masse mit heißem Wasser wird das Fluorkalium von der überschüssig zugesetzten Kalkerde zerlegt, und es bildet sich wieder unlösliches Fluorcalcium und Kali, welches sich zum Theil mit Kohlensäure verbunden auflöst. Für je 1 Aeq. Alkali im Feldspath ist nach Ward's Versuchen 1 Aeq. Fluorcalcium genügend. 1 Thl. Kali erfordert hiernach 0,83 Thle. Fluorcalcium oder auf 100 Thle. Feldspath sind für jedes darin enthaltene Procent Kali 0,83 Thle. Fluorcalcium nöthig. Feldspath mit einem Gehalt von 16 Proc. Kali erfordert also zur Aufschließung nur $0{,}83 \times 16 = 13{,}28$ Proc. seines Gewichts Fluorcalcium.

Die Menge des zur Operation erforderlichen Kalkes ist von der im Feldspath enthaltenen Kieselerde und Thonerde abhängig; es ist aber zweckmäßig, einen Ueberschuß anzuwenden. Ward schreibt für je 1 Aeq. Feldspath 15 Aeq. Kalk vor, was 150 Thln. Kalkerde oder 268 Thln. kohlensaurer Kalkerde auf 100 Thle. Feldspath entspricht. Wenn man bei der Operation alle Kalkerde als gebrannten Kalk zusetzt, so wird nach Ward dem Feldspath nur eine geringe Menge von Kali entzogen. Kalkhydrat für sich allein wirkt besser als gebrannter Kalk, aber doch weit weniger gut als kohlensaure Kalkerde für sich allein. Letztere gewährt auch den Vortheil, daß sie die Masse durch Entwickelung von Kohlensäure beim Glühen porös erhält, wodurch die nachfolgende Auslaugung erleichtert wird. Das beste Resultat giebt ein Gemenge von angefeuchteter Kreide mit gebranntem Kalk, welches ähnlich wie Mörtel nach und nach fest wird, indem sich nach Ward wasserhaltige basisch kohlensaure Kalkerde bildet. Dieser Umstand macht es möglich, sogleich nach Beimischung des Gemenges von Feldspath und Fluorcalcium die ganze zur Calcination bestimmte Masse in Kugeln oder Ziegeln zu formen, welche erhärten und dann wie Cementsteine oder Kalksteine in großen Oefen gebrannt werden können, bei denen der Verbrauch an Brennmaterial verhältnißmäßig sehr gering ist.

Bei Ausführung der Operation im Kleinen erhielt Ward die gesammte Menge des Alkalis ohne erheblichen Verlust, bei der Arbeit im Großen wurden aber nur $^{87}/_{100}$ vom Alkali, welches im Feldspath enthalten war, gewonnen.

Die Vortheile, welche die Anwendung von Fluorcalcium mit Kalk zur Aufschließung des Feldspaths bietet, bestehen außer einer größeren Ausbeute von Alkali hauptsächlich darin, daß eine viel geringere Hitze als bei den anderen Verfahrungsweisen genügt, und daß die Extraction des Kalis aus der geglühten Masse ohne Anwendung von hohem Druck leicht von Statten geht. Fluorcalcium ist billig zu haben; es kommt als Flußspath in großen Mengen vor und wird auch bei der Darstellung von Soda aus Kryolith (Fluornatrium mit Fluoraluminium) als Nebenproduct gewonnen.

4. Verbrauch.

Obgleich die Pottasche für mehrere große und stetig wachsende Gewerbszweige ein wesentliches Rohmaterial bildet, so hat ihre Production doch schon seit Jahren abgenommen, weil Holzasche nicht mehr in so großen Mengen wie früher

zur Verfügung steht. Die Gründe für dieses Verhältniß haben wir bereits besprochen; seine nothwendige Folge war die Steigerung des Preises der Pottasche. Dies führte natürlich zu dem Bestreben, dieselbe durch anderes Material zu ersetzen, was für mehrere ihrer bedeutendsten technischen Anwendungen vollkommen gelungen ist. Seitdem durch Leblanc die Fabrikation der künstlichen Soda ins Leben gerufen wurde, hat dieses weniger kostende Alkali bei der Darstellung von Seife und von Glas, bei der Bleicherei, Färberei und der Entfettung der wollenen, baumwollenen und leinenen Waaren die Pottasche fast ganz verdrängt. Bei der Fabrikation des Alauns wurden erhebliche Mengen von Pottasche vor Jahren, als sie noch billig war, verbraucht, später aber durch Chlorkalium und schwefelsaures Kali ersetzt. Jetzt sind auch diese Salze in vielen Alaunfabriken von Ammoniakverbindungen verdrängt worden, und der Alaun selbst hat der schwefelsauren Thonerde, welche seit mehreren Jahren in bedeutenden Mengen dargestellt wird, bei vielen Anwendungen weichen müssen.

In den Ländern, in welchen man Pottasche mit geringen Kosten gewinnt, konnte sie noch nicht durch Soda verdrängt werden und dient dort namentlich zur Erzeugung von weicher Seife. Außerdem wird sie fortwährend in sehr bedeutenden Quantitäten zur Darstellung von Producten gebraucht, bei denen sie sich überhaupt nicht durch Soda ersetzen läßt. Das vollkommen farblose, reine und klare böhmische Krystallglas und englische Flintglas kann man nur mit Pottasche fabriciren, weil dasselbe durch Natron einen grünlichen Schein erhalten würde. Ebenso werden fortwährend bedeutende Mengen von Pottasche zur Darstellung von chromsaurem und chlorsaurem Kali und von Blutlaugensalz oder Ferrocyankalium verwendet. Früher gebrauchte man Pottasche, um durch Zersetzung mit Natronsalpeter den für die Fabrikation von Schießpulver unentbehrlichen Kalisalpeter darzustellen. Jetzt gebraucht man zu diesem Zwecke nur Chlorkalium, welches aus Kelp oder Varech, aus den Mutterlaugen der Meersalinen und seit einigen Jahren aus den Staßfurter Abraumsalzen in großen Mengen gewonnen wird.

Kleinere Mengen von Pottasche dienen zur Bereitung von verschiedenen Farbewaaren und von Aetzkali. Reines kohlensaures Kali findet als Arzneimittel Anwendung.

Es ist Hoffnung vorhanden, daß sich die Zahl der technischen Operationen, welche Pottasche erfordern, noch weiter beschränken läßt, nachdem Kuhlmann nachgewiesen hat, daß chromsaures Kali und Ferrocyankalium in vielen Fällen durch die entsprechenden Barytverbindungen ersetzt werden können.

5. Qualität.

Die gereinigte Pottasche muß in Wasser vollkommen löslich sein. Sie ist oft nicht ganz frei von Chlorkalium, schwefelsaurem Kali, Kieselsäure und Thonerde; gute Waare darf aber nur Spuren dieser fremden Körper enthalten.

In der nicht raffinirten Pottasche finden sich immer unlösliche, werthlose Bestandtheile, deren Menge aber 3 Proc. nicht übersteigen soll. Es kommen darin vor: Kieselerde, kieselsaure sowie phosphorsaure und kohlensaure

Kalkerde, phosphorsaure und kohlensaure Talkerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde.

Der Werth der Pottasche hängt nur von auflöslichen Bestandtheilen derselben und häufig allein von ihrem Gehalt an kaustischem oder kohlensaurem Kali ab; bei vielen Anwendungen sind aber auch das Chlorkalium, das schwefelsaure Kali oder die Soda nutzbar und haben folglich Einfluß auf den Werth. Andere lösliche Körper z. B. kieselsaures Kali, welches immer in der ungereinigten Pottasche gefunden wird, die bis 1 Proc. davon enthält, sowie organische Stoffe, phosphorsaures Kali, mangansaures Kali und Schwefelkalium, welche zuweilen darin vorkommen, sind wegen ihrer geringen Menge in der Regel unerheblich. Dagegen ist der wechselnde Wassergehalt immer in Betracht zu ziehen.

Außer den fremden Bestandtheilen, welche die Pottasche bei ihrer Darstellung aus den Materialien aufnimmt, enthält dieselbe häufig Körper, mit denen sie verfälscht ist, namentlich Soda, Kochsalz, kohlensaure Kalkerde, Sand und Chlorkalium, welches man durch Verdampfung von Seifensieder-Unterlauge gewinnt. Dieser Betrug ist so weit getrieben worden, daß sogar nachgemachte Pottaschen im Handel vorgekommen sind, in denen sich gar kein Kali, sondern nur Natron fand. Diese Waare wird äußerlich der amerikanischen Steinasche vollkommen ähnlich gemacht, um sie betrügerischer Weise zu verschiedenen Anwendungen, besonders zur Bleicherei des Leinens, bei welcher die Steinasche sehr beliebt ist, verkaufen zu können. Sie wird aus Soda, die man mit Kalk kaustisch macht, gewonnen. Um den alkalimetrischen Grad mit demjenigen der Steinasche in Uebereinstimmung zu bringen, setzt man vor der Verdampfung der Lauge etwa 30 Proc. Kochsalz zu. Die rothe Farbe wird durch Kupferoxydul nachgeahmt, weil es zu schwierig ist, Eisenoxyd, dem die Steinasche ihre Färbung verdankt, gehörig fein in der Masse zu vertheilen. Man bringt das Salzgemenge in Fluß, nachdem man 1/2 Proc. Salpeter beigemischt hat, um die Spuren von Schwefelmetallen, welche in der Soda vorkommen, zu oxydiren. Darauf setzt man 1 Proc. Kupfervitriol zu und reducirt das ausscheidende Kupferoxyd durch ein Stück Holz, welches in der geschmolzenen Salzmasse hin und her bewegt wird, zu Oxydul. Nachdem die rothe Färbung hervorgebracht ist, wird die geschmolzene Masse, ebenso wie die Steinasche, in eiserne Töpfe gefüllt und nach dem Erkalten zerschlagen und verpackt.

Ein anderes Product, welches guter Pottasche äußerlich ähnlich ist, aber zum größten Theil aus Kochsalz und Glaubersalz besteht, ist von Holland aus in den Handel gebracht worden. Es wird mit dem Namen Salzpottasche bezeichnet. Man nennt diese Waare auch kalte Pottasche zur Unterscheidung von der guten sogenannten feurigen Pottasche, weil erstere, wenn man sie in der Hand auflöst, Kälte, letztere aber Wärme fühlbar macht. Die sogenannte kalte Pottasche wird betrügerischer Weise für sich als Pottasche verkauft oder der calcinirten Pottasche beigemischt. Man hat darin 70 bis 80 Proc. Kochsalz, 15 bis 20 Proc. Glaubersalz, 1 bis 2 Proc. Pottasche gefunden. Zuweilen ist sie durch Lackmus bläulich gefärbt.

Aus dem bereits Gesagten ergiebt sich, daß die alkalimetrische Prüfung für die Werthbestimmung der Pottasche in vielen Fällen nicht genügt. Sie ist nur

dann ausreichend, wenn die Waare zu Zwecken dienen soll, bei denen ausschließlich das freie oder kohlensaure Alkali benutzt wird und bei denen Kali nicht anders wirkt als Natron. In diesen Fällen gebraucht man Pottasche überhaupt nur an Orten, wo sie nicht theurer ist als Soda; ein Sodagehalt ist dann ohne Nachtheil.

Wenn man die Pottasche für Anwendungen bestimmt, bei denen zwar nur freies oder kohlensaures Alkali benutzt wird, aber Kali anders wirkt als Natron, so ist neben der alkalimetrischen Prüfung noch die Feststellung des Verhältnisses nöthig, in welchem sich Kali und Natron in der Waare finden. Die maßanalytische Methode von Mohr und die aräometrische von Pesier, welche dazu dienen können, haben wir bereits auf S. 214 ff. mitgetheilt. Außerdem sind verschiedene gewichtsanalytische Methoden als brauchbar zu dieser technischen Prüfung empfohlen worden, von denen die folgende von Pagenstecher besondere Erwähnung verdient.

Die Pottaschenprobe wird gelöst und mit Schwefelsäure genau neutralisirt. Darauf verdampft man die Lösung zur Trockne und bestimmt das Gewicht der rückständigen schwefelsauren Salze, nachdem man sie geglüht hat. Dieselben werden dann mit gesättigter Lösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen, welche das schwefelsaure Natron auflöst, aber das schwefelsaure Kali zurückläßt. Das Gewicht des letzteren vom Gesammtgewicht der schwefelsauren Salze abgezogen, giebt das Gewicht des schwefelsauren Natrons, welches dann auf Aetznatron oder kohlensaures Natron berechnet wird. Da das zurückgebliebene schwefelsaure Kali mit gesättigter Lösung desselben Salzes, welche zum Auswaschen diente, imprägnirt ist, so muß es im feuchten und nachher auch im trocknen Zustand gewogen werden. Der Unterschied der beiden Wägungen ist das Gewicht des Wassers, welches in der anhängenden Lösung von schwefelsaurem Kali, deren Gehalt an Salz und Wasser bekannt ist, enthalten war. Aus demselben wird das Gewicht des entsprechenden Salzantheils berechnet und vom Gesammtgewicht des trocknen schwefelsauren Kalis in Abzug gebracht, um die aus der Probe selbst herstammende Menge dieses Salzes zu finden.

Wenn endlich die Pottasche für Operationen verwendet werden soll, bei denen außer dem freien oder kohlensauren Alkali auch die anderen Salze wirksam sind, oder wenn letztere einzeln abgeschieden werden sollen, so müssen deren Mengen ebenfalls festgestellt werden, um den Werth der Waare richtig zu bestimmen. Es ist dann also eine eigentliche Analyse nöthig. Dr. H. Grüneberg hat für solche Untersuchungen folgende Methode empfohlen, welche sich rasch ausführen läßt und deshalb seit mehreren Jahren in seinen Fabriken von Kalisalzen zu Staßfurt und zu Kalk bei Cöln angewendet wird.

Zunächst bestimmt man den alkalimetrischen Grad der Pottasche nach dem Verfahren von Gay-Lussac als Procente von kohlensaurem Kali und dann das Chlor mit titrirter Silberlösung und die Schwefelsäure mit titrirter Bleilösung nach den Methoden von Mohr. Das gesammte Chlor wird auf Chlorkalium und alle Schwefelsäure auf schwefelsaures Kali berechnet, weil beide in der Pottasche immer an Kalium resp. Kali gebunden sind. Darauf wird das Kali nach der Methode von Mohr als Weinstein abgeschieden und berechnet. Wenn man nun von der ganzen Menge des vorhandenen Kalis

diejenige abzieht, welche dem Chlorkalium und dem schwefelsauren Kali zusammen entspricht, so repräsentirt der verbleibende Rest (abgesehen von unerheblichen Mengen kieselsauren Kalis, die unberücksichtigt bleiben) das als Hydrat oder kohlensaures Salz vorhandene Kali. Er wird auf kohlensaures Kali berechnet, welches man von dem alkalimetrisch gefundenen in Abzug bringt. Die Differenz repräsentirt dann das vorhandene kohlensaure Natron, ausgedrückt als äquivalente Menge von kohlensaurem Kali; sie muß also im Verhältniß der Aequivalente beider Salze, das ist 69,1 : 53,0 auf kohlensaures Natron reducirt werden.

Grüneberg hat folgende Zusammenstellung von Analysen verschiedener im Handel vorkommender Pottaschensorten mitgetheilt, woraus deren nutzbare Bestandtheile zu ersehen sind. Die von ihm selbst gemachten Prüfungen wurden nach vorstehendem Verfahren ausgeführt.

Ursprung der Pottasche.	Qualität.	Analytiker.	100 Theile Pottasche enthalten: Alkali als kohlensaures Kali berechnet nach Gay-Lussac.	Kohlensaures Kali.	Kalihydrat.	Kohlensaures Kali und Kalihydrat berechnet als kohlensaures Kali.	Kohlensaures Natron.	Schwefelsaures Kali.	Chlorkalium.
Amerikanische Pottasche .	—	Payen	75,5	68	—	68	5,8	15,3	8,1
* Desgleichen	1	F. Mayer	108,2	41,7	49,6	106,4	1,4	4,0	2,0
* Desgleichen	2	F. Mayer	87,8	19,4	44,4	77,2	8,2	16,1	5,6
Desgleichen	2	H. Grüneberg	81,7	18,3	36,6	65,9	12,2	15,1	14,6
Desgleichen	2	H. Grüneberg	81,8	34,5	29,6	77,9	3,0	15,0	7,5
Desgl. (condemned) .	2	H. Grüneberg	79,8	—	—	64,4	15,4	27,8	8,9
Desgl. (condemned) .	2	H. Grüneberg	67,9	—	—	66,1	1,4	15,2	18,2
* Desgleichen	3	F. Mayer	71,3	8,2	38,6	57,4	10,7	19,7	8,4
Desgleichen	3	H. Grüneberg	74,1	—	—	52,2	17,0	18,4	20,8
* Desgleichen	4	F. Mayer	63,0	43,1	5,6	50,7	9,5	27,7	13,5
* Desgleichen	5	F. Mayer	76,2	47,1	4	51,8	18,8	21,3	7,0

Bei den mit * bezeichneten Analysen von Mayer ist das in der Pottasche enthaltene Chlorkalium als Chlornatrium berechnet, weshalb dieselben umgerechnet und der Natrongehalt als Soda aufgeführt werden mußte.

Ursprung der Pottasche.	Qualität.	Analytiker.	100 Theile Pottasche enthalten: Alkali als kohlensaures Kali berechnet nach Gay-Lussac.	Kohlensaures Kali und Kalihydrat berechnet als kohlensaures Kali.	Kohlensaures Natron.	Schwefelsaures Kali.	Chlorkalium.
Amerikanische Perlasche . . .	—	Payen	74,2	71,3	2,3	14,3	3,6
Desgleichen	—	H. Grüneberg	70,2	65,0	4,0	21,0	7,0
Russische Pottasche	1	Payen	73,5	69,6	3,0	14,1	2,0
Desgleichen	1	Gmelin	74,1	68,2	4,6	17,0	3,9
Desgleichen	1	H. Grüneberg	73,5	69,0	3,5	14,0	3,5
Toscanische Pottasche	—	Payen	78,0	74,1	3,0	13,4	0,9
Desgleichen	—	H. Grüneberg	76,9	62,6	11,0	15,5	4,0
Illyrische Pottasche	1	H. Grüneberg	89,3	89,3	0,0	1,2	9,5
Vogesen-Pottasche.	—	Payen	43,8	38,6	4,1	38,8	9,1
Französische Rübenasche . . .	—	Payen	83,9	53,9	23,1	2,9	19,6
Desgleichen, von Valenciennes .	—	H. Grüneberg	98,5	79,0	14,3	3,9	2,8
Desgleichen, doppelt raffinirt .	—	H. Grüneberg	96,5	89,3	5,6	2,2	1,5
Desgleichen, von Paris . . .	—	Payen	98,1	76,0	16,3	1,19	4,16
Belgische raffinirte Pottasche .	1	H. Grüneberg	93,0	80,0	10,0	7,1	2,0
Desgleichen	2	"	78,0	63,0	11,9	6,1	4,0
Desgleichen	3	"	65,9	55,0	8,4	4,0	12,0
Belgische rohe Rübenasche . .	1	"	65,2	43,0	17,0	4,7	18,0
Desgleichen	2	"	51,2	34,3	13,0	11,0	23,5
Englische raffinirte Pottasche von Liverpool	—	"	81,3	76,9	3,4	1,0	3,6
Siebenbürger Pottasche, zweimal calcinirt	1	"	90,0	81,2	6,8	6,4	0,6
Desgleichen Waldasche, zweimal calcinirt	2	"	92,5	84,6	6,1	8,8	0,5
Desgleichen Buchenwaldasche, zweimal calcinirt	2	"	88,3	80,8	8,9	5,8	4,5
Ungarische Hausasche	3	"	68,0	44,6	18,1	30,0	7,3
Galizische Pottasche	—	"	51,6	46,9	3,6	29,9	11,1
Rheinische Pottasche	1	"	58,8	51,3	5,6	26,0	12,0
Desgleichen	2	"	62,1	56,9	4,0	19,6	9,0
Desgleichen	2	"	51,9	36,1	12,2	31,4	14,5
Rohe Magdeburger Rübenasche	1	"	56,9	32,9	18,5	14,0	16,0
Desgleichen	2	"	50,5	27,1	18,0	10,5	9,5
Desgleichen	2	"	51,4	29,1	17,2	3,8	29,3
Cölner Pottasche von Vorster und Grüneberg	1	"	93,3	93,3	0,0	2,3	3,8
	2	"	91,8	84,0	6,0	6,5	3,5

II. Die Sodaasche oder Pflanzensoda.

1. Chemische Constitution.

Der wesentliche Bestandtheil der Sodaasche ist einfach-kohlensaures Natron. Dasselbe besteht aus:

1 Aeq. Natron	....	NaO	= 31 und
1 „ Kohlensäure	......	CO_2	= 22
1 Aeq. kohlensaures Natron	.	NaO, CO_2	= 53.

Es enthält also in 100 Thln. 58,5 Natron und 41,5 Kohlensäure.

2. Eigenschaften.

Die Sodaasche bildet eine poröse, klingende, steinharte Masse von grauer oder blaugrauer Farbe. Sie schmeckt stark alkalisch. Sie löst sich in Wasser mit Zurücklassung einer erheblichen Menge unlöslicher Bestandtheile. Ihre Lösung reagirt alkalisch. Die Sodaasche zerfließt nicht an der Luft. Sie braust mit Säuren und schmilzt in anfangender Glühhitze.

3. Gewinnung.

Die Sodaasche wird aus verschiedenen Meerstrandgewächsen, namentlich aus Arten von *Salsola*, *Salicornia*, *Atriplex*, *Chenopodium*, *Statice* und *Mesembryanthemum* durch Verbrennung gewonnen. Diese Pflanzen wachsen an manchen Orten wild und werden zur Darstellung von Sodaasche eingesammelt. An den Meeresküsten und Salzseen südlicher Länder werden sie besonders cultivirt, was Jahre lang auf derselben Fläche fortgesetzt werden kann, weil ihnen das Salzwasser, welches den Boden tränkt, die nöthigen anorganischen Bestandtheile liefert. Die gegen die Fabrikation der Pottasche geltend gemachten wirthschaftlichen Bedenken finden also bei der Gewinnung der Sodaasche nicht Statt.

An den spanischen Küsten, namentlich in der Provinz Valencia, bebaut man zur Sodagewinnung ausgedehnte Flächen mit verschiedenen Pflanzen, besonders *Salsola sativa*, welche dort Barilla heißt und die beste Soda liefert. Ende Mai findet die Aussaat Statt und schon Ende August, sobald sich die blaugrünen Blätter der Pflanzen röthlich färben, die Ernte. Die Pflanzen werden dann ausgerissen, in kleine Garben gebunden und einige Tage lang an der Sonne getrocknet. Darauf werden die Garben in Haufen von etwa 0,4 Meter Breite und 1,5 Meter Höhe bis zum Gebrauch aufgestapelt.

Die Verbrennung der Pflanzen geschieht in Gruben von 1 Meter Weite und 1 Meter Tiefe, deren Wände zunächst durch anhaltendes Feuer stark erhitzt werden. Nachdem die Asche des Brennmaterials herausgenommen ist, legt man mehrere Garben der Pflanzen zusammen in die Grube locker ein und zündet dieselben an. Man bedeckt dann die Grube, läßt aber auf zwei entgegengesetzten Seiten große Luftlöcher.

Nach fast vollendeter Verbrennung werden neue Garben eingelegt und so fort, bis etwa der dritte Theil der zur Operation bestimmten Pflanzen consumirt ist. Darauf wird die glühende flüssige Masse von mehreren Arbeitern mit langen eisernen Haken 10 bis 15 Minuten lang heftig durchgerührt, dann das zweite Drittheil der Pflanzen verbrannt und das Product wieder durchgearbeitet. Nun verbrennt man den Rest der Pflanzen und rührt zum letzten Mal die geschmolzene Masse eine halbe Stunde lang durcheinander. Nach Vollendung der Operation wird die Grube mit Erde zugedeckt und einige Tage nachher das kalt gewordene Product herausgenommen, zerschlagen und zur Versendung in Fässer verpackt.

Auf den canarischen Inseln wird die Verbrennung der Pflanzen in derselben Weise, aber nicht in Gruben, sondern in Räumen von 1 Meter Höhe und 1 Meter Weite vorgenommen, welche durch zusammengestellte Steine begrenzt sind.

Auch an den Küsten des südlichen Frankreichs, Aegyptens und Syriens, auf den Inseln Sicilien und Sardinien, am kaspischen Meere und in der Araxesebene gewinnt man Sodaasche durch das vorstehende Verfahren.

4. Verbrauch.

Die Sodaasche wird hauptsächlich zur Darstellung von Glas und von Seife verwendet. Ihr Verbrauch hat bedeutend abgenommen, seitdem die künstliche Soda in sehr großen Mengen zu geringem Preise dargestellt wird. Indessen ist die Production doch noch immer von Bedeutung und soll auf der Insel Sardinien über 100 000 Centner jährlich betragen.

5. Qualität.

Die Sodaasche enthält außer ihrem wesentlichen Bestandtheil, dem kohlensauren Natron, etwas Kohle und sämmtliche anorganische Körper, welche in den zu ihrer Darstellung dienenden Pflanzen vorkommen, wie Chlornatrium, schwefelsaures Natron, schwefelsaure Kalkerde, geringe Mengen von Jodnatrium und Bromnatrium und oft auch Chlorkalium und schwefelsaures Kali. Außerdem findet sich in derselben eine erhebliche Menge von Schwefelnatrium und von Schwefelcalcium, die sich beim Einäschern durch Einwirkung der Kohle auf die schwefelsauren Salze bilden. Diese Schwefelverbindungen verwandeln sich an der Luft durch Oxydation zum Theil in unterschwefligsaure Salze.

Da die verschiedenen Strandgewächse sehr verschiedene Mengen von Natron in Verbindung mit organischen Stoffen enthalten, so müssen sich auch in den Sodaaschen, welche durch Verbrennung verschiedener Pflanzen gewonnen werden, wechselnde Mengen von kohlensaurem Natron finden. Hierdurch werden große Unterschiede im Werth der Waare bedingt, der in der Regel nur von ihrem Gehalt an kohlensaurem Natron abhängt.

Am besten ist nach Abich die in der Araxesebene gewonnene Soda, welche durch Glühen 2,5 bis 3 Proc. ihres Gewichtes verliert und beim Ausziehen mit Wasser 30 bis 31 Proc. unlösliche Bestandtheile zurückläßt. Die Lösung liefert fast eben soviel krystallisirtes kohlensaures Natron, als Soda dazu verwendet wurde,

was einem Gehalt von 37 Proc. an trocknem kohlensaurem Natron entspricht. Sie enthält auch eine erhebliche Menge von Kalisalzen, namentlich Chlorkalium.

Die unter dem Namen Barilla oder Alicante-Soda bekannte spanische Sodaasche, welche hauptsächlich aus *Salsola sativa* und *Salsola Soda* gewonnen wird, ist ebenfalls von vorzüglicher Qualität. Sie enthält 25 bis 30 Proc. kohlensaures Natron.

Die sicilianische Soda, welche unter dem Namen Rocchetta in den Handel kommt, steht der Barilla ziemlich gleich.

Bei Narbonne in Frankreich wird aus *Salicornia annua* Soda gewonnen, welche man Salicor nennt. Sie enthält ungefähr 15 Proc. kohlensaures Natron.

Sodann gewinnt man in Frankreich in der Gegend zwischen Frontignan und Aigues-mortes aus verschiedenen Strandpflanzen, welche dort vorkommen, eine Soda, die Blanquette genannt wird. Dieselbe soll nur 3 bis 8 Proc. kohlensaures Natron enthalten, wonach man vermuthen könnte, daß auch eigentliche Meerespflanzen zu deren Darstellung verwendet werden.

Von Alicante ist nach Girardin zuweilen Soda nach Frankreich versendet worden, welche nur

2	Proc. kohlensaures Natron mit Schwefel,
65	„ Chlornatrium,
30	„ schwefelsaures Natron und
3	„ andere Salze nebst Kohle, Sand u. s. w. enthielt.
100	

Dieses Product ist offenbar für französische Seifenfabriken zur Defraudation, um hohe Salzsteuer zu umgehen, dargestellt worden.

Zur Werthbestimmung der Sodaasche genügt in vielen Fällen die alkalimetrische Prüfung. Für Anwendungen, bei denen außer dem kohlensauren Natron auch die anderen löslichen Salze nützlich sind, bestimmt man deren Menge durch Extraction der Sodaprobe mit Wasser, Verdampfung der klaren Lösung und Wägung des Salzrückstandes.

III. Der Kelp oder Varech.

1. Chemische Constitution.

Der Kelp besteht aus einem Gemenge von mehreren löslichen Salzen mit unlöslichen Körpern. Die wesentlichen Bestandtheile desselben, von welchen sein Werth abhängt, sind folgende:

Schwefelsaures Kali	KaO, SO_3	— Aeq. 87,12	($KaO = 47,12$; $SO_3 = 40$)
Chlorkalium . . .	$KaCl$	— „ 74,58	($Ka = 39,12$; $Cl = 35,46$)
Jodkalium	KaJ	— „ 166,12	($Ka = 39,12$; $J = 127$)
Bromkalium . . .	$KaBr$	— „ 119,12	($Ka = 39,12$; $Br = 80$)
Chlornatrium . . .	$NaCl$	— „ 58,46	($Na = 23$; $Cl = 35,46$)
Kohlensaures Natron	NaO, CO_2	— „ 53,00	($NaO = 31$; $CO_2 = 22$)
Schwefels. Natron .	NaO, SO_3	— „ 71,00	($NaO = 31$; $SO_3 = 40$)

Schwefelsaures Kali, Chlorkalium, schwefelsaures Natron und Chlornatrium sind in bedeutenden Mengen im Kelp enthalten; kohlensaures Natron kommt in der Regel nur in kleinen Mengen darin vor und fehlt oft ganz. Der Gehalt des Kelps an Jodkalium und Bromkalium ist quantitativ sehr gering; Brom ist oft nur in Spuren vorhanden.

2. Eigenschaften.

Der Kelp ist eine steinharte, geschmolzene Masse von grauer Farbe, in der man häufig verkohlte Stengel von Pflanzen wahrnimmt. Er schmeckt salzig und alkalisch. Er löst sich in Wasser mit Zurücklassung einer bedeutenden Menge unlöslicher Bestandtheile. Die Lösung reagirt alkalisch. Der Kelp braust mit Säuren und entwickelt dabei außer Kohlensäure in der Regel auch Schwefelwasserstoffgas. Er schmilzt in der Glühhitze.

3. Gewinnung.

Der Kelp wird an den Küsten von Großbritannien und von Frankreich, wo er Varech heißt, durch Verbrennung von Meerwasserpflanzen, fast ausschließlich von Fucaceen (Tangen), gewonnen; in Jersey benutzt man auch das Seegras (*Zostera marina*) dazu, welches ein weniger gutes Product liefert als die Tange.

Große Mengen von diesen Pflanzen, besonders von *Fucus digitatus* (*Laminaria digitata*) und *Fucus saccharinus* (*Laminaria saccharina*), welche von ihren ursprünglichen Standorten losgerissen auf den Meeresströmen treiben werden fortwährend an die Küsten der genannten Länder ausgeworfen.

Ein sehr bedeutender Theil davon wird als Dünger verwendet, dessen großer Werth daraus zu erkennen ist, daß sich die landwirthschaftlichen Erzeugnisse der Insel Thanet in Kent nur allein durch den Gebrauch dieses Düngers verdreifacht haben, und daß die Pachtgüter an den Lothianküsten 20 bis 30 Schilling für den Acre über den gewöhnlichen Jahreszins gelten, wenn das Wegerecht nach der Seeküste, wo der Tang ausgeworfen wird, damit verbunden ist. 20 Tonnen Tang geben eine reichliche Düngung für 1 schottisches Tagwerk Land.

Sehr große Mengen der ausgeworfenen Tange werden im Sommer gesammelt und an der Sonne getrocknet, um Kelp daraus zu gewinnen. Außerdem verwendet man zu demselben Zwecke bedeutende Quantitäten von Tangen, hauptsächlich aus *Fucus vesiculosus*, *Fucus serratus* und *Fucus nodosus* bestehend, welche in den Untiefen nahe an den Küsten wachsen. Diese Pflanzen werden zweimal jährlich, nämlich im März und im August, zur Zeit der Ebbe geschnitten, ans Land gebracht und an der Luft getrocknet. Beim Sommerschnitt finden auf den englischen Inseln große Festlichkeiten Statt.

Die aus den südlichen Meeren herstammenden, angetriebenen Tange liefern eine bessere Qualität von Kelp mit größerem Gehalt an Kalisalzen und besonders an Jod als die an den Küsten geschnittenen.

Die folgenden Untersuchungen, welche von Edward C. Stanford und von E. Marchand ausgeführt worden sind, geben Kenntniß von den Bestandtheilen verschiedener Meerwasserpflanzen.

Stanford erhielt nachstehende Resultate:

100 Thle. frische Substanz lieferten:	*Laminaria digitata.*	*Laminaria saccharina*	*Fucus vesiculosus.*	*Fucus serratus.*	*Fucus nodosus.*	*Zostera marina.*	*Rhodomela pinastroides.*
Wasser	82,000	81,000	71,000	78,500	58,000	82,000	83,000
Organische Materie	12,710	12,920	23,280	16,220	35,030	14,720	12,878
Lösliche Aschenbestandtheile . .	4,170	4,810	4,100	3,360	4,880	2,580	2,940
Unlösliche Aschenbestandtheile .	1,120	1,270	1,620	1,920	2,090	0,700	1,182
Summe . .	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Kelp	5,900	6,600	7,100	6,100	7,630	3,320	6,368
100 Thle. trockne Substanz lieferten:							
Organische Materie	70,112	67,646	80,358	75,079	83,412	81,796	65,748
Lösliche Aschenbestandtheile . .	23,560	25,598	14,079	15,859	11,614	14,319	17,297
Unlösliche Aschenbestandtheile .	6,328	6,756	5,563	9,062	4,974	3,885	16,955
Summe . .	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Kelp	33,335	35,112	24,381	28,782	18,159	18,444	37,460

In den löslichen Bestandtheilen der Asche oder des Kelps betrug die Gesammtmenge

der Schwefelsäure	2,135	1,627	4,165	4,620	2,927	1,498	2,619
der Alkalien als Chloride angenommen	21,526	23,886	11,400	14,396	10,733	13,209	15,910
des Kalis	6,893	8,958	2,043	4,043	2,546	3,940	6,075
des Jods	0,4788	0,1583	0,00985	0,0382	0,0422	0,0457	0,0378

Nur in einigen Fällen ergab die Untersuchung eine kleine Menge von Kohlensäure in den löslichen Bestandtheilen des Kelps, welche unberücksichtigt geblieben ist.

Marchand bekam folgende Resultate:

1000 Thle. trockner Substanz gaben:	*Fucus digitatus.*	*Fucus saccharinus.*	*Fucus serratus.*	*Fucus siliquosus.*	*Fucus vesiculosus.*
Stickstoff	10,69	17,50	12,51	18,05	12,22
Organische Substanz ohne Stickstoff	811,07	844,02	802,86	868,13	831,90
Asche	178,24	138,48	184,63	113,82	155,88
Summe	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00
In obigen Mengen von Asche wurde gefunden:					
Kali	11,80	10,98	13,92	17,25	9,47
Natron	46,02	32,90	51,68	17,33	31,08
Kalkerde	17,36	14,90	17,00	11,33	22,14
Talkerde	10,42	7,12	7,72	8,45	9,74
Eisen- und Manganoxyd	0,40	1,32	1,26	2,67	1,68
Chlor	57,70	38,96	48,10	37,13	39,42
Jod	9,54	3,78	1,54	0,75	1,12
Brom	1,38	0,34	1,86	0,73	0,94
Phosphorsäure	5,44	5,82	4,28	3,30	3,39
Schwefelsäure	22,02	26,32	33,68	20,02	39,88
Kohlensäure	4,94	3,58	12,32	1,90	4,10
Kieselsäure	5,38	1,54	2,40	1,68	3,98
Summe	192,40	147,56	195,76	122,54	166,94
Abzug für den zuviel gerechneten Sauerstoff	14,16	9,08	11,13	8,72	11,06
Wirkliche Menge der Asche	178,24	138,48	184,63	113,82	155,88

Die Verbrennung der lufttrocknen Pflanzen wird gewöhnlich in ähnlicher Weise wie bei der Darstellung von Sodaasche in Gruben vorgenommen, wobei sich die Hitze so sehr erhöht, daß die Asche oder Salzmasse in feurigen Fluß kommt. Man zerstückelt dann die geschmolzene noch heiße Masse durch Besprengung (Abschreckung) mit Wasser.

Im Nordwesten von Irland ist ein anderes Verfahren üblich. Man verbrennt dort die Pflanzen in Haufen, wobei die Temperatur weniger hoch wird. Das Product ist deshalb poröser, nicht so fest und reicher an Jod.

Die folgenden Analysen zeigen die Zusammensetzung von Kelp aus zwei verschiedenen Orten.

	Nach J. Lamont enthalten 100 Thle. Kelp von der Insel Uist.	Nach G. W. Brown enthalten 100 Thle. Kelp von den Orkney-Inseln aus angetriebenem Tang.
I. Lösliche Bestandtheile:		
Schwefelsaures Kali	7,74	4,527
Chlorkalium	19,86	26,491
Chlornatrium	3,47	19,334
Jodnatrium	0,20	—
Jodmagnesium	—	0,316
Brommagnesium	—	Spur
Schwefelsaures Natron	15,10	3,600
Schwefelnatrium	2,92	1,651
Unterschwefligsaures Natron	1,98	0,220
Schwefligsaures Natron	2,71	0,784
Kohlensaures Natron	5,15	5,306
Phosphorsaures Natron	0,95	0,540
Schwefelsaure Talkerde	—	0,924
Schwefelsaure Kalkerde	—	0,279
Chlorcalcium	—	0,229
Wasser	3,00	6,800
Verlust	0,82	—
Summe	63,90	71,001
II. Unlösliche Bestandtheile:		
Kohlensaure Kalkerde	11,17	2,591
Phosphorsaure Kalkerde	6,44	10,556
Kieselsaure Kalkerde	2,77	3,824
Schwefelcalcium	2,09	1,093
Kohlensaure Talkerde	—	6,554
Talkerde	5,70	—
Thonerde	0,23	0,142
Eisenoxyd	1,42	—
Kohle	3,30	0,920
Sand	1,65	1,575
Wasserstoff	—	0,144
Stickstoff	—	1,152
Sauerstoff	—	0,658
Verlust	1,33	—
Summe	36,10	29,209

Wir haben schon bei den allgemeinen Betrachtungen über die Pflanzenaschen Seite 194, darauf aufmerksam gemacht, daß bei deren Darstellung, wenn die Pflanzen fertig gebildete kohlensaure Kalkerde enthalten, in derselben Weise wie bei der Fabrikation der künstlichen Soda, aus schwefelsauren Alkalien kohlensaure gebildet werden können.

Ein Blick auf die vorstehenden Analysen macht es nun für den Kenner des von Leblanc gefundenen Sodabildungsprocesses ganz unzweifelhaft, daß sich dieser Proceß bei der Darstellung des analysirten Kelps wirklich vollzogen hat. Denn wir finden in den Analysen: schwefelsaures Natron und das durch Reduction mit Kohle aus demselben entstandene Schwefelnatrium, während uns die Gegenwart von Schwefelcalcium neben kohlensaurer Kalkerde den Beweis liefert, daß sich ein Theil des Schwefelnatriums mit kohlensaurer Kalkerde in Schwefelcalcium und kohlensaures Natron umgesetzt hat.

Wir können es hiernach als festgestellt betrachten, daß bei der Darstellung des Kelps kohlensaures Natron aus schwefelsaurem gebildet wird. Wenn das kohlensaure Alkali, wie es häufig der Fall ist, im Kelp gänzlich fehlt, so war bei der Verbrennung der Pflanzen die Temperatur wahrscheinlich nicht bis zu dem Grade, bei welchem die Sodabildung vor sich geht, gesteigert worden.

Aus Vorstehendem folgt, daß die häufige Gegenwart von kohlensaurem Alkali im Kelp und Varech durchaus nicht als Beweis dafür gelten kann, daß die Meerwasserpflanzen, aus welchen diese Producte gewonnen werden, Alkali in Verbindung mit organischen Stoffen enthalten.

Es erscheint also als vollkommen berechtigt, die physiologisch wichtige Frage: ob die Wasserpflanzen überhaupt oder unter besonderen Umständen anorganische Salze zersetzen können, um deren Basen in organische Verbindungen überzuführen, als eine offene zu erklären, welche weitere Untersuchungen erfordert.

Dabei ist wohl zu beachten, daß viele jener Pflanzen stets vollständig untergetaucht, andere stets nur theilweise untergetaucht und wieder andere abwechselnd vollständig untergetaucht und nur theilweise untergetaucht leben, wie zum Beispiel diejenigen Fucaceen, welche in Untiefen am Meeresstrand wachsen und während der Ebbe zur Darstellung von Kelp geschnitten und gesammelt werden.

Der Kelp und Varech wird größtentheils in rohem Zustande, wie man ihn durch die Verbrennung der Pflanzen erhält, an die Consumenten verkauft; in Frankreich reinigt man auch bedeutende Quantitäten davon durch einfache Auslaugung und Verdampfung der klaren Lauge zur Trockne in ähnlicher Weise, wie wir es bei der Pottasche mitgetheilt haben. Das gereinigte Product kommt unter dem Namen Varechsalz in den Handel.

Das bei der Darstellung des Kelps übliche Verfahren ist fehlerhaft, weil es die folgenden bedeutenden Nachtheile verursacht:

1. Durch die hohe Temperatur bei der Verbrennung entsteht Verlust von Kali und von Jod. Nach Stanford steigt der Verlust an Jod manchmal bis zur Hälfte des ganzen Gehalts.

2. Es bilden sich durch Reduction von schwefelsaurem Salz erhebliche Men-

gen von Schwefelalkali, welches für die spätere Verarbeitung des Kelps lästig ist und Aufwand von Materialien, namentlich von Schwefelsäure erfordert.

3. Die rohe Art der Verbrennung der Pflanzen in Gruben verursacht Verunreinigung des Kelps mit Steinen, Sand und Erde.

4. Die in den Wintermonaten angeschwemmten Tange können nicht benutzt werden, weil sie sich in dieser Jahreszeit nicht an der Luft trocknen lassen. Sie bestehen aber größtentheils aus Pflanzen vom tiefsten Meeresgrund, welche gerade am reichsten an Kali und an Jod sind, und welche, von den Stürmen losgerissen, in größten Massen an die Küsten getrieben werden.

5. Die Producte der Verbrennung und die große Menge von Wärme, welche dabei frei wird, gehen vollständig verloren.

6. Der bei der Verbrennung entstehende ungeheuere Rauch nöthigt die Kelpbrenner, ihre Operationen an abgelegenen einsamen Orten vorzunehmen, entfernt von den Fabriken, welche das Product weiter verarbeiten.

Edward C. Stanford hat nach gründlichen Untersuchungen das folgende vortheilhaftere Verfahren für die Kelpgewinnung empfohlen.

Die Tange werden zunächst unter Schuppen oder Dächern, welche den Regen abhalten, in Haufen zusammengeworfen, um das Wasser ablaufen zu lassen, und darauf bei guter Witterung an der Sonne ausgebreitet, um sie zu trocknen. Nachher preßt man sie in Kuchen zusammen, welche bei gelinder Rothglühhitze in Gasretorten verkohlt resp. abdestillirt werden. Das dabei entweichende Gas ist brauchbar zur Heizung und zur Beleuchtung, und aus den flüssigen Destillationsproducten kann man verschiedene werthvolle Körper gewinnen. Die in der Retorte zurückbleibende verkohlte Masse enthält die feuerbeständigen löslichen Salze, welche durch Wasser zur weiteren Verarbeitung ausgezogen werden. Nachher dient die getrocknete Kohle zur Heizung der Retorten, und die dabei zurückbleibende Asche, welche über 20 Proc. erdige Phosphate enthält, als sehr werthvoller Dünger.

Dieses Verfahren soll außer den bedeutenden Mengen werthvoller Producte, die bei dem bisher üblichen Proceß verloren gehen, noch die folgenden Vortheile gewähren:

1. Die Gewinnung des Jods ohne erheblichen Verlust.
2. Die leichtere und schnellere Extraction der Salze aus der lockeren verkohlten Masse.
3. Die Vermeidung der Bildung von Schwefelalkalien bei vorsichtiger Leitung der Verkohlung.
4. Die Möglichkeit, große Etablissements ohne besonderen Kostenaufwand für Brennmaterial und Beleuchtungsmittel zu betreiben.
5. Die ununterbrochene Fortsetzung der Arbeit während des ganzen Jahres.

Die Producte, welche Stanford durch vorstehendes Verfahren aus 100 Thln. getrockneter Meerwasserpflanzen erhalten hat, sind in nebenstehender Tabelle zusammengestellt.

	Laminaria digitata.	*Laminaria saccharina.*	*Fucus vesiculosus.*	*Fucus serratus.*	*Fucus nodosus.*	*Zostera marina.*	*Rhodomela pinastroides.*
Verkohlte Masse . . .	43,750	47,040	38,040	45,450	35,166	43,272	56,610
Theer	1,861	2,123	3,835	2,474	3,116	0,805	1,078
Wässerige Theile . . .	24,509	27,151	31,988	24,978	24,434	25,341	29,931
Gas	29,880	23,686	26,137	27,098	37,284	30,582	12,381
Summe . .	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Producte,

welche aus dem Wasser und Theer erhalten werden:

Aetherisches Oel . . .	0,707	0,708	0,989	0,825	Spur	0,312	0,319
Paraffinöl	0,698	0,796	1,438	0,928	1,168	0,302	0,404
Naphta	0,450	0,427	0,616	0,315	—	0,355	0,480
Ammoniak oder als	0,609	0,965	0,736	0,862	0,929	0,537	0,611
Schwefelsaures Ammoniak	2,364	3,747	2,857	3,347	3,607	2,085	2,372
Essigsäure oder als	0,194	0,245	0,620	0,652	—	0,181	0,272
Essigsaure Kalkerde . .	0,255	0,323	0,816	0,859	—	0,238	0,358
Farbstoff	0,041	0,093	0,127	0,077	—	0,028	0,029
Jod in flüchtigen Verbindungen	0,00724	0,00704	Spur	0,00313	Spur	Spur	Spur

Zusammensetzung

der gewonnenen verkohlten Masse:

Reine Kohle	13,862	14,695	18,398	20,529	18,578	25,068	22,358
Chlorkalium	10,831	14,104	3,216	6,940	4,008	6,203	9,693
Chlornatrium	10,695	9,782	8,184	7,456	6,725	7,006	6,217
Unlösliche Aschenbestandtheile	6,328	6,756	5,563	9,062	4,974	3,885	16,955
Jod	0,4788	0,1582	0,00985	0,0832	0,0422	0,0457	0,0378
Summe . .	42,1948	45,4952	35,37085	44,0702	34,3272	42,2077	55,2608
Verlust . .	1,5552	1,5448	2,66915	1,3798	0,8488	1,0643	1,3492
	43,7500	47,0400	38,04000	45,4500	35,1760	43,2720	56,6100

4. Verbrauch.

Die Gewinnung von Kelp wurde vor etwa hundert Jahren eingeführt und man gebrauchte das Product damals zur Fabrikation von Seife, wobei sein geringer Gehalt an kohlensaurem Natron verwerthet wurde. Der Hauptzweck seiner Anwendung war aber die Benutzung des darin enthaltenen zum sogenannten Aussalzen der Seife nöthigen Kochsalzes, um die exorbitanten Monopolpreise dieses Artikels zu umgehen. Später diente der Kelp hauptsächlich zur Darstellung von Kalisalpeter aus Natronsalpeter, wobei sein Gehalt an Kalisalzen, namentlich Chlorkalium, benutzt wurde. Nachdem aber die Gewinnung von Kalisalzen aus den Mutterlaugen der Meersalinen und aus den Staßfurter Abraumsalzen ins Leben getreten ist, hat der Kaligehalt des Kelps nur noch eine untergeordnete Bedeutung und es ist dagegen sein Gehalt an Jod zur Hauptsache geworden. Auch Brom wird daraus gewonnen. Dies ist aber von geringerer Wichtigkeit, weil die Mutterlaugen verschiedener Salinen und jetzt besonders auch die Staßfurter Abraumsalze billiges Material dazu im Ueberfluß liefern.

Der Kelp wird in besonders zu diesem Zwecke eingerichteten Fabriken in seine Bestandtheile, die dann einzeln Handelsartikel bilden, auf folgende Weise zerlegt. Man laugt ihn mit Wasser aus und verdampft die erhaltene klare Lösung. Dabei setzt sich das schwefelsaure Kali in kleinen Krystallen zuerst ab und nachher scheidet sich das Chlornatrium aus. Beide Salze werden von einander getrennt gesammelt. Die heiße Mutterlauge füllt man in eiserne Gefäße über, in denen sie 3 bis 4 Tage zur Abkühlung stehen bleibt, wobei das Chlorkalium herauskrystallisirt. Mit der zurückbleibenden Mutterlauge wird abermals auf vorstehende Weise verfahren. Nachdem sich dann der zweite Anschuß von Chlorkalium ausgeschieden hat, haben sich in der dunkel gewordenen Mutterlauge die Schwefelalkalien angehäuft. Um diese zu zersetzen, gießt man Schwefelsäure hinzu, wobei sich viel Schwefel ausscheidet, der ein Nebenproduct bildet. Die Flüssigkeit wird vom gefällten Schwefel klar abgezogen und mit Mangansuperoxyd, nöthigenfalls mit einem weiteren Zusatz von Schwefelsäure, aus bleiernen Retorten destillirt, wobei Jod und Brom übergehen und in abgekühlten Vorlagen von gebranntem Thon aufgefangen werden.

Der bei der Auslaugung des Kelps bleibende unlösliche Rückstand bildet einen vortrefflichen Dünger.

Die folgenden Notizen geben eine Vorstellung von der Wichtigkeit der Kelpindustrie.

In Großbritannien bestehen sechs Fabriken zur Verarbeitung von Kelp, unter denen die größte von W. Patterson in Glasgow etwa $^4/_5$ der ganzen Production oder 7500 bis 8000 Tonnen jährlich verarbeitet. Der Werth von 10000 Tonnen Kelp, welche in den letzten Jahren durchschnittlich in Großbritannien gewonnen wurden, beträgt zum mittleren Preis von 4 Pfd. Sterl. pr. Tonne, den die Fabriken zahlen, 40 000 Pfd. Sterl. oder ungefähr 1 Million Franken. Davon kommen etwa $^2/_5$ auf die Production von Schottland und $^3/_5$ auf die von Irland.

In Frankreich beträgt die jährliche Production von Varech etwa 25 Millionen Kilogramm (circa 24 000 Tonnen), welche in sieben Fabriken, von denen zwei auch Kalisalpeter darstellen, verarbeitet werden. Die größte dieser Anstalten, Le Conquet, gehört der Firma Tissier ainé et fils. In folgender Tabelle sind die Producte dieser Fabriken zusammengestellt.

Ort der Fabrik.	Production in Kilogrammen:					
	Jod und Jodkalium.	Brom und Bromkalium.	Chlornatrium.	Chlorkalium.	Schwefelsaures Kali.	Salpetersaures Kali.
Le Conquet . . .	20 000	1 500	800 000	500 000	200 000	200 000
Granville	20 000	800	800 000	—	—	1 000 000
Cherbourg . . .	5 000	—	200 000	180 000	80 000	—
Montsarac . . .	4 500	—	180 000	150 000	75 000	—
Pont-l'Abbé . .	4 000	200	150 000	140 000	70 000	—
Portsall	4 000	—	150 000	140 000	65 000	—
Quatrevents . .	2 500	—	100 000	90 000	50 000	—
Gesammtproduction	60 000	2 500	2 380 000	1 200 000	540 000	1 200 000

5. Qualität.

Der Werth des Kelps oder Varechs hängt im Allgemeinen von der Menge der darin enthaltenen löslichen Bestandtheile, ganz besonders aber von seinem Gehalt an Jod ab. Zur Werthbestimmung ist wegen seiner complicirten Zusammensetzung die vollständige Analyse des löslichen Theils durch einen geschulten Chemiker nöthig.

Zur genaueren Beurtheilung der Qualität des rohen Varechs und der Varechsalze, welche in Frankreich gewonnen werden, können folgende Zusammenstellungen von Analysen dienen:

1. Analysen von rohem Varech ausgeführt durch M. Golfier-Besseyre.

Ordnungsnummer.	Ort, wo der Varech gewonnen ist.		Roher Ertrag aus 100 Thln. Asche.		Salze, welche in 100 Thln. des rohen Salzes enthalten sind.							Verhältniß der Kalisalze zu den Natronsalzen als Chlorverbindungen berechnet.		Bemerkungen.
					Kalisalze.			Natronsalze.						
	Departement.	Ort.	Salze.	Erde, Sand u. s. w.	Schwefelsaures Kali.	Chlorkalium.	Jodkalium.	Chlornatrium.	Kohlensaures Natron.	Schwefelsaures Natron.	Unterschwefligsaures Natron.	Chlorkalium.	Chlornatrium.	
1	Pas-de-Calais.	Audresselles bei Boulogne	25,00	75,00	29,95	4,08	Spuren	47,72	—	18,25	—	30,53	69,47	Spuren v. Schwefelkalium
2	"	Idem	20,50	79,50	30,66	14,60	Spuren	18,89	—	25,08	10,77	45,26	54,74	—
3	"	Nicht bezeichnet	61,00	39,00	27,37	17,05	Spuren	55,57	—	—	Sp.	40,44	59,56	—
4	Seine-Inférieur	Ménil-à-Caux . . .	28,75	71,25	43,59	6,47	—	9,56	4,85	35,53	—	49,47	50,53	—
5	"	Eletot	57,00	43,00	17,90	18,65	—	29,31	4,97	29,17	—	35,79	64,21	—
6	"	Etretat	62,50	37,50	17,77	23,36	Spuren	15,85	13,95	29,07	—	40,00	60,00	—
7	Manche	Jouville	39,00	61,00	35,72	2,76	—	61,07	—	—	0,45	36,84	63,16	—
8	"	Gatteville	48,00	52,00	30,47	18,54	0,0008	42,95	5,74	—	2,30	49,47	50,53	—
9	"	Fermanville	40,00	60,00	14,94	24,45	—	34,64	0,75	25,22	—	38,95	61,05	—
10	"	Rhétoville	44,00	56,00	33,62	14,56	—	50,56	1,26	—	—	45,26	54,74	—
11	"	Querqueville	45,50	54,50	35,55	15,01	0,0051	48,74	0,70	—	—	47,37	52,63	Spuren v. Schwefelkalium

12	"	Becquets	41,25	58,75	34,42	19,86	—	45,45	0,27	—	—	51,58	48,42	Spuren v. Schwefelkalium
13	"	Auderville	44,20	55,80	30,54	24,02	—	42,24	3,20	—	—	51,58	48,42	—
14	"	Aumontville	67,00	33,00	32,00	24,26	—	41,82	1,92	—	—	53,68	46,32	—
15	"	Dielette	52,50	47,50	34,10	8,70	0,0048	53,80	3,40	—	—	38,95	61,05	—
16	"	Granville	—	—	41,47	5,47	—	50,66	2,40	—	—	40,92	59,08	—
17	"	Nicht bezeichnet	38,50	61,50	42,50	4,14	0,0220	53,36	—	—	—	43,16	56,84	0,07 Schwefelkalium
18	Finistère	Ile Beniguet	41,25	58,75	31,87	27,08	0,0104	41,05	—	—	—	56,84	43,16	—
19	"	Idem	54,50	45,50	29,71	8,78	0,0100	61,51	—	—	—	51,58	48,42	—
20	"	Labrevais	39,00	61,00	29,06	0,36	0,0066	67,99	2,59	—	—	26,31	73,69	Spuren v. Schwefelkalium
21	"	Pointe du Raz	41,50	58,50	21,01	18,88	—	60,11	—	—	—	38,95	61,05	—
22	"	Primelin	50,00	50,00	24,66	23,45	0,0090	49,76	2,13	—	—	47,37	52,63	—
23	"	Audierne	43,00	57,00	8,86	35,03	0,0260	35,96	12,20	—	7,95	43,16	56,84	Spuren v. Schwefelkalium
24	"	Idem	32,00	68,00	10,94	18,93	—	40,10	1,16	26,54	2,33	31,58	68,42	—
25	"	Plouhinec	49,25	50,75	24,81	18,64	0,0140	53,78	2,77	—	—	41,05	58,95	—
26	"	Esquibien	76,87	23,13	20,96	32,47	0,0080	44,23	2,34	—	—	51,58	48,42	—
27	"	Plozevet	41,00	59,00	28,81	6,72	0,0090	64,13	0,34	—	—	32,63	67,37	—
28	"	Ile Glénans	48,50	51,50	18,64	20,06	0,0160	29,04	1,87	30,39	—	38,95	61,05	—
29	"	Ile Quémènes	51,00	49,00	27,31	32,01	0,0060	34,11	6,57	—	—	55,79	44,21	0,004 Schwefelkalium
30	Vendée	Noirmoutiers	45,50	54,50	23,52	10,05	—	41,99	9,49	—	14,95	36,84	63,16	—
31	"	Idem 1. Sorte	57,50	42,50	9,64	29,37	—	29,90	16,70	—	14,39	45,26	54,74	—
32	"	Idem 2. Sorte	39,50	60,50	11,07	31,36	—	24,67	12,76	—	20,14	47,37	52,63	Spuren v. Schwefelkalium
33	"	Idem 3. Sorte	43,25	56,75	26,44	19,49	—	35,53	7,65	—	10,89	48,42	51,58	Spuren v. Schwefelkalium
34	Var	Salines d'Hyères	72,50	27,50	2,37	12,19	—	69,93	15,51	—	—	12,63	87,37	Bei der alkalimetrischen Sättigung wurde 1,88 Gramm Kieselsäure ausgeschieden.

Anmerkung. Die meisten Proben, in denen kein Jod gefunden wurde, zeigten den Geruch von Brom.

2. Analysen von Varechsalzen, ausgeführt von Girardin.

	Es enthielten 100 Thle. Varechsalz von					
	La Villette	Cherbourg I.	Cherbourg II.	Grandville	ungenanntem Ort I.	ungenanntem Ort II.
Schwefelsaures Kali . .	20,35	22,19	42,54	13,50	18,80	22,00
Chlorkalium	10,53	16,00	19,64	15,60	—	—
Chlornatrium	54,11	45,78	25,38	65,68	73,20	68,00
Kohlensaures Natron .	13,76	9,53	3,71	0,22	6,00	6,00
Jodsalze	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Wasser	1,25	5,00	8,00	5,00	2,00	4,00
Unlösliche Theile . . .	—	1,50	0,73	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Aus dem außerordentlich großen Chlornatriumgehalt einiger von diesen Varechsalzen ist zu schließen, daß denselben zur Umgehung des Salzmonopols Meersalz für den Gebrauch von Seifenfabriken zugesetzt wird, vielleicht als Meerwasser, welches man zur Auslaugung des rohen Kelps anwendet.

Zweite Classe.

Die chemischen Producte, welche aus anorganischen Materialien durch Verbindung oder Zersetzung dargestellt werden.

Die Producte dieser Classe theilen wir vier verschiedenen Gruppen zu, je nachdem ihr Hauptbestandtheil den Metalloiden, den Alkalimetallen, den Erdmetallen oder den Erzmetallen angehört.

Erste Gruppe.

Die chemischen Producte, deren Hauptbestandtheil zu den Metalloiden gehört.

In diese Gruppe sind die folgenden Producte aufzunehmen:

I. Die Salpetersäure.
II. Die Schwefelsäure.
III. Die Salzsäure.
IV. Der Chlorkalk.
V. Das chlorsaure Kali.

I. Die Salpetersäure.

1. Chemische Constitution.

Die Salpetersäure besteht aus:

1 Aeq. Stickstoff	. . . .	$N = 14$ und
5 „ Sauerstoff	. . . . . .	$5O = 40$
1 Aeq. Salpetersäure	. . . . .	$NO_5 = 54$

Sie enthält also in 100 Theilen 25,93 Theile Stickstoff und 74,07 Theile Sauerstoff.

Die Salpetersäure bildet mehrere Hydrate, von denen die zwei folgenden am bekanntesten und am wichtigsten sind.

Das einfache Hydrat (Monohydrat) besteht aus:

1 Aeq. Wasser	HO	$=$	9 und
1 „ Salpetersäure	NO_5	$=$	54
1 Aeq. Salpetersäuremonohydrat	HO, NO_5	$=$	63

Es enthält also in 100 Theilen:

14,29 Theile Wasser und
85,71 „ Salpetersäure.

Das vierfache Hydrat besteht aus:

4 Aeq. Wasser	$4\,HO$	$=$	36 und
1 „ Salpetersäure	NO_5	$=$	54
1 Aeq. vierfaches Salpetersäurehydrat	$4\,HO, NO_5$	$=$	90

Es enthält also in 100 Theilen:

40 Theile Wasser und
60 „ Salpetersäure.

Die Salpetersäure kann im Großen nur in Verbindung mit Wasser dargestellt werden; die stärkste, welche im Handel vorkommt, enthält etwas mehr Wasser, als das Monohydrat. Zu den meisten technischen Anwendungen dienen aber weit schwächere Sorten von Salpetersäure, welche mit den Namen Scheidewasser und doppeltes Scheidewasser bezeichnet werden. Das doppelte Scheidewasser enthält ungefähr 60 Proc. Säure und 40 Proc. Wasser und ist also vierfaches Hydrat von 1,42 specif. Gew. oder 43° Bé. Das einfache Scheidewasser enthält auf je 1 Aeq. Säure ungefähr 7 Aeq. Wasser oder 46,2 Proc. Säure und 53,8 Proc. Wasser; es hat 1,338 specif. Gew. oder 37° Bé.

Außerdem wird eine rothe rauchende Salpetersäure im Großen bereitet, welche veränderliche Mengen von Wasser und von Untersalpetersäure enthält, der sie ihre Farbe und die Eigenschaft, rothe Dämpfe auszustoßen, verdankt.

2. Eigenschaften.

Die wasserfreie Salpetersäure, welche erst im Jahre 1849 von Deville entdeckt wurde, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallisirt in rhombischen Säulen. Sie ist farblos, durchsichtig, stark glänzend. Bei ungefähr 30° C. schmilzt sie; bei 45 bis 50° C. beginnt sie zu sieden, wobei sie sich zum Theil zersetzt und rothe Dämpfe bildet. Sie kann nur in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden und zersetzt sich sogleich, wenn man sie aus denselben herausnimmt. Nach längerer Zeit zersetzt sie sich aber auch in diesen Röhren, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, und sprengt dieselben. Bei ihrer Aufbewahrung muß deshalb große Vorsicht angewendet werden. Wasser nimmt die wasserfreie Salpetersäure unter Wärmeentwickelung auf.

Das Salpetersäuremonohydrat ist eine höchst ätzend saure Flüssigkeit von 1,54 specifischem Gewicht oder 51° Bé. bei 20° C. nach Mitscherlich,

und von 1,55 specifischem Gewicht oder 52° Bé. bei 15° C. nach Millon. Es ist farblos und hat einen eigenthümlich stechenden Geruch. Es brennt auf der Haut, indem es dieselbe zerstört. Es erstarrt bei — 40° C., verdampft langsam bei gewöhnlicher Temperatur, und raucht an der Luft, indem sein Dampf mit der Feuchtigkeit derselben ein wasserreicheres weniger flüchtiges Hydrat bildet, welches sich niederschlägt. Das Salpetersäuremonohydrat siedet bei + 86° C., wobei sich ein kleiner Theil desselben zersetzt. Es liefert deshalb bei der Destillation immer ein durch Untersalpetersäure mehr oder weniger gelb gefärbtes Product. Dabei erhöht sich der Siedepunkt der noch nicht verflüchtigten Säure, und dieselbe wird fortwährend wasserreicher, so lange bis sie vollständig in vierfaches Hydrat verwandelt worden ist, welches unverändert überdestillirt.

Wenn das Salpetersäuremonohydrat in Dampfgestalt durch ein schwach rothglühendes Porcellanrohr geleitet wird, so zerfällt es in Sauerstoff, Untersalpetersäure und Wasser und beim Weißglühen in Sauerstoff, Stickstoff und Wasser. Wenn man dem Salpetersäuremonohydrat das Wasser zu entziehen sucht, was zum Beispiel durch Erwärmung desselben mit wasserfreier Phosphorsäure oder mit concentrirter Schwefelsäure geschehen kann, so zerfällt die Salpetersäure ebenso wie durch Hitze in Sauerstoff und Untersalpetersäure. Auch das Sonnenlicht bewirkt nach und nach diese Zersetzung; die concentrirte Salpetersäure muß deshalb im Dunkeln aufbewahrt werden.

Das vierfache Salpetersäurehydrat ist eine saure Flüssigkeit von 1,42 specifischem Gewicht oder 43° Bé. Es ist farblos und riecht schwächer, als das Monohydrat. Es zerstört die Haut. Es siedet nach Dalton bei 123° C., nach Smith bei 121° C. und nach Millon bei 125 bis 128° C. Sein Siedepunkt bleibt bei der Destillation constant, und es zersetzt sich dabei nach Wackenroder nur eine sehr geringe Menge der Säure.

Salpetersäure, welche mehr und auch solche, welche weniger Wasser enthält als das vierfache Hydrat, siedet bei einer niedrigeren Temperatur als dieses. Ihr Siedepunkt erhöht sich während der Verdampfung, indem sich ihr Wassergehalt demjenigen des vierfachen Hydrats fortwährend nähert, bis sie endlich vollständig in dasselbe umgewandelt ist. Säure, welche schwächer ist, als das vierfache Hydrat, verstärkt sich also anfangs bei der Destillation und giebt ein schwächeres Destillat, während Säure, welche stärker ist, als das vierfache Hydrat, dabei anfangs schwächer wird und ein stärkeres Destillat liefert. Dieses Verhalten, sowie auch der Siedepunkt der Säure, kann jedoch nach Millon durch verschiedene Umstände modificirt werden.

Ure hat folgende Tabelle mitgetheilt, welche das specifische Gewicht der Salpetersäure bei verschiedenem Gehalt an wasserfreier Säure anzeigt. Mit Hülfe derselben kann man also den Säuregehalt der Salpetersäure durch Bestimmung ihres Aräometergrades finden.

Specifisches Gewicht.	Säureprocente.	Specifisches Gewicht.	Säureprocente.	Specifisches Gewicht.	Säureprocente.	Specifisches Gewicht.	Säureprocente.
1,500	79,7	1,419	59,8	1,295	39,8	1,140	19,9
1,498	78,9	1,415	59,0	1,289	39,0	1,134	19,1
1,496	78,1	1,411	58,2	1,283	38,3	1,129	18,3
1,494	77,3	1,406	57,4	1,276	37,5	1,123	17,5
1,491	76,5	1,402	56,6	1,270	36,7	1,117	16,7
1,488	75,7	1,398	55,8	1,264	35,9	1,111	15,9
1,485	74,9	1,394	55,0	1,258	35,1	1,105	15,1
1,482	74,1	1,388	54,2	1,252	34,3	1,099	14,3
1,479	73,3	1,383	53,4	1,246	33,5	1,093	13,5
1,476	72,5	1,378	52,6	1,240	32,7	1,088	12,7
1,473	71,7	1,373	51,8	1,234	31,9	1,082	11,9
1,470	70,9	1,368	51,1	1,228	31,1	1,076	11,2
1,467	70,1	1,363	50,2	1,221	30,3	1,071	10,4
1,464	69,3	1,358	49,4	1,215	29,5	1,065	9,6
1,460	68,5	1,353	48,6	1,208	28,7	1,059	8,8
1,457	67,7	1,348	47,9	1,202	27,9	1,054	8,0
1,453	66,9	1,343	47,0	1,196	27,1	1,048	7,2
1,450	66,1	1,338	46,2	1,189	26,3	1,043	6,4
1,446	65,3	1,332	45,4	1,183	25,5	1,037	5,6
1,442	64,5	1,327	44,6	1,177	24,7	1,032	4,8
1,439	63,8	1,322	43,8	1,171	23,9	1,027	4,0
1,435	63,0	1,316	43,0	1,165	23,1	1,021	3,2
1,431	62,2	1,311	42,2	1,159	22,3	1,016	2,4
1,427	61,4	1,306	41,4	1,153	21,5	1,011	1,6
1,423	60,6	1,300	40,4	1,146	20,7	1,005	0,8

Schrön hat aus dieser Tabelle die folgenden specifischen Gewichte und Aequivalentgewichte wasserhaltiger Salpetersäuren berechnet, welche auf je ein Aequivalent Säure eine steigende Anzahl von Aequivalenten Wasser enthalten.

Specif. Gew.	Aequivalente Wasser.	In 100		Aequivalent-gewicht.
		Wasser.	Säure.	
1,515	1	14,3	85,7	63
1,485	2	25,0	75,0	72
1,452	3	33,3	66,7	81
1,420	4	40,0	60,0	90
1,390	5	45,5	54,5	99
1,362	6	50,0	50,0	108
1,338	7	53,8	46,2	117
1,315	8	57,1	42,9	126
1,297	9	60,0	40,0	135
1,276	10	62,5	37,5	144
1,260	11	64,7	35,3	153
1,245	12	66,7	33,3	162
1,232	13	68,4	31,6	171
1,219	14	70,0	30,0	180
1,207	15	71,4	28,6	189
1,198	16	72,7	27,3	198

J. Kolb hat vor Kurzem eine neue Bestimmung der specifischen Gewichte der Salpetersäure bei verschiedenem Wassergehalt für die Temperaturen von 0 und von 15° C. vorgenommen und darüber folgende Tabelle mitgetheilt, in der die Zahlen, welche direct durch Versuche erhalten wurden, mit Sternchen bezeichnet sind. Die nicht bezeichneten Zahlen wurden aus jenen durch Interpolation abgeleitet.

100 Theile enthalten		Dichte		Zusammenziehung bei 0°	100 Theile enthalten		Dichte		Zusammenziehung bei 0°
NO_5, HO	NO_5	bei 0°	bei 15° C.		NO_5, HO	NO_5	bei 0°	bei 15° C.	
100,00	85,71	1,559	1,530	0,0000	58,88	50,47	1,387	1,368	0,0861
99,84*	85,57	1,559*	1,530*	0,0004	58,00	49,71	1,382	1,363	0,0864
99,72*	85,47	1,558*	1,530*	0,0010	57,00	48,86	1,376	1,358	0,0868
99,52*	85,30	1,557*	1,529*	0,0014	56,10*	48,08	1,371*	1,353*	0,0870
97,89*	83,90	1,551*	1,523*	0,0065	55,00	47,14	1,365	1,346	0,0874
97,00	83,14	1,548	1,520	0,0090	54,00	46,29	1,359	1,341	0,0875
96,00	82,28	1,544	1,516	0,0120	53,81	46,12	1,358	1,339	0,0875
95,27*	81,66	1,542*	1,514*	0,0142	53,00	45,40	1,353	1,335	0,0875
94,00	80,57	1,537	1,509	0,0182	52,33*	44,85	1,349*	1,331*	0,0875
93,01*	79,72	1,533*	1,506*	0,0208	50,99*	43,70	1,341*	1,323*	0,0872
92,00	78,85	1,529	1,503	0,0242	49,97	42,83	1,334	1,317	0,0867
91,00	78,00	1,526	1,499	0,0272	49,00	42,00	1,328	1,312	0,0862
90,00	77,15	1,522	1,495	0,0301	48,00	41,14	1,321	1,304	0,0856
89,56*	76,77	1,521*	1,494*	0,0315	47,18*	40,44	1,315*	1,298*	0,0850
88,00	75,43	1,514	1,488	0,0354	46,64	39,97	1,312	1,295	0,0848
87,45*	74,95	1,513*	1,486*	0,0369	45,00	38,57	1,300	1,284	0,0835
86,17*	73,86	1,507*	1,482	0,0404	43,53*	37,31	1,291*	1,274*	0,0820
85,00	72,86	1,503	1,478	0,0433	42,00	36,00	1,280	1,264	0,0808
84,00	72,00	1,499	1,474	0,0459	41,00	35,14	1,274	1,257	0,0796
83,00	71,14	1,495	1,470	0,0485	40,00	34,28	1,267	1,251	0,0786
82,00	70,28	1,492	1,467	0,0508	39,00	33,43	1,260	1,244	0,0775
80,96*	69,39	1,488*	1,463*	0,0531	37,95*	32,53	1,253*	1,237*	0,0762
80,00	68,57	1,484	1,460	0,0556	36,00	30,89	1,240	1,225	0,0740
79,00	67,71	1,481	1,456	0,0580	35,00	29,29	1,234	1,218	0,0729
77,66	66,56	1,476	1,451	0,0610	33,86*	29,02	1,226*	1,211*	0,0718
76,00	65,14	1,469	1,445	0,0643	32,00	27,43	1,214	1,198	0,0692
75,00	64,28	1,465	1,442	0,0666	31,00	26,57	1,207	1,192	0,0678
74,01*	63,44	1,462*	1,438*	0,0688	30,00	25,71	1,200	1,185	0,0664
73,00	62,57	1,457	1,435	0,0708	29.00	24,85	1,194	1,179	0,0650
72,39*	62,05	1,455*	1,432*	0,0722	28,00*	24,00	1,187*	1,172*	0,0635
71,24*	61,06	1,450*	1,429*	0,0740	27,00	23,14	1,180	1,166	0,0616
69,96	60,00	1,444	1,423	0,0760	25,71*	22,04	1,171*	1,157*	0,0593
69,20*	59,31	1,441*	1,419*	0,0771	23,00	19,71	1,153	1,138	0,0520
68,00	58,29	1,435	1,414	0,0784	20,00	17,14	1,132	1,120	0,0483
67,00	57,43	1,430	1,410	0,0796	17,47*	14,97	1,115	1,105*	0,0422
66,00	56,57	1,425	1,405	0,0806	15,00	12,85	1,099	1,089	0,0336
65,07*	55,77	1,420*	1,400*	0,0818	13,00	11,14	1,085	1,077	0,0316
64,00	54,85	1,415	1,395	0,0830	11,41*	9,77	1,075	1,067*	0,0296
63,59	54,50	1,413	1,393	0,0833	7,22*	6,62	1,050	1,045*	0,0206
62,00	53,14	1,404	1,386	0,0846	4,00	3,42	1,026	1,022	0,0112
61,21*	52,46	1,400*	1,381*	0,0850	2,00	1,71	1,013	1,010	0,0055
60,00	51,43	1,393	1,374	0,0854	0,00	0,00	1,000	0,999	0,0000
59,59*	51,08	1,391*	1,372*	0,0855					

Die rothe rauchende Salpetersäure ist noch stärker ätzend sauer, als das Salpetersäuremonohydrat. Sie hat in der Regel ein specifisches Gewicht von 1,5 oder 49° Bé., ist aber auch oft bedeutend schwächer. Sie besitzt eine dunkelgelbrothe Farbe und den starken, eigenthümlichen, sogenannten salpetrigen Geruch

der Untersalpetersäure. Sie stößt schon bei gewöhnlicher Temperatur rothe Dämpfe von Untersalpetersäure aus, von welcher sie um so leichter befreit werden kann, je größer ihr Wassergehalt ist. Rothe Säure von weniger als 1,48 specifischem Gewicht oder 47° Bé. läßt sich schon durch anhaltendes gelindes Erwärmen von der Untersalpetersäure befreien und in farblose Salpetersäure verwandeln. Bei stärkeren Säuren kann dieser Zweck durch Destillation über chromsaures Kali oder andere oxydirende Körper, wie zum Beispiel Braunstein, erreicht werden. Nach Pelouze beseitigt ein Zusatz von Bleisuperoxyd die Untersalpetersäure aus sehr concentrirter Salpetersäure vollständig, und es löst sich dabei keine Spur von Blei auf, so daß die Säure nachher nicht durch Destillation gereinigt werden muß. Nach Millon lassen sich die concentrirtesten rothen Salpetersäuren von der Untersalpetersäure dadurch befreien, daß man sie erhitzt, und gleichzeitig einen Strom von Kohlensäuregas hindurchleitet. Es ist aber vortheilhafter, anstatt der Kohlensäure Luft anzuwenden, da nach Smith die rothe Säure bei etwa 77° C. durch einen Strom von trockner Luft entfärbt und in farblose Salpetersäure verwandelt wird, indem sich die Untersalpetersäure durch den Sauerstoff der Luft oxydirt.

Wenn der rothen Säure nach und nach Wasser in kleinen Portionen beigemengt wird, so färbt sie sich unter Entwickelung rother Dämpfe erst grün, dann blau und wird endlich farblos, indem sich die Untersalpetersäure mit dem Wasser in Salpetersäure und entweichendes Stickstoffoxydgas zersetzt. Jener Farbenwechsel ist dadurch zu erklären, daß die Untersalpetersäure durch Wasser zunächst in Salpetersäurehydrat und salpetrige Säure, welche eine blaue Flüssigkeit ist, umgewandelt wird und daß sich die salpetrige Säure mit einem größeren Zusatz von Wasser weiter in Salpetersäurehydrat und Stickstoffoxydgas zersetzt. Letzteres entweicht und bildet an der Luft rothe Dämpfe, indem es sich wieder zu Untersalpetersäure oxydirt. So lange gleichzeitig rothgelbe Untersalpetersäure und blaue salpetrige Säure vorhanden ist, muß die Farbe der Flüssigkeit grün erscheinen.

Die Salpetersäure ist eine sehr starke Säure, und wirkt außerordentlich ätzend. Sie reagirt, selbst mit dem hundertfachen Gewicht Wasser verdünnt, stark sauer. Sie giebt mit großer Leichtigkeit einen Theil ihres Sauerstoffs an oxydirbare Körper ab. Dies macht sie zur Oxydation auf nassem Wege sehr geeignet und hierauf beruhen die meisten ihrer technischen Anwendungen. Dabei wird durch Erhöhung der Temperatur der Fortschritt der Reduction der Säure zu niedrigeren Oxydationsstufen begünstigt. In der Regel schreitet die Reduction bis zu Stickstoffoxyd fort, welches beim Austritt an die Luft mit deren Sauerstoff rothe Dämpfe von Untersalpetersäure bildet.

Die meisten Metalle werden leicht von Salpetersäure oxydirt und die dabei entstehenden Basen, mit Ausnahme von Zinnoxyd und Antimonoxyd, lösen sich als salpetersaure Salze auf. Unter die wenigen Metalle, welche kaum oder nur sehr langsam von Salpetersäure angegriffen werden, gehören Gold und Platin.

In den meisten Fällen wirkt die Salpetersäure um so kräftiger, je stärker sie ist. Einige Metalle, wie Blei und Silber, werden aber von concentrirter Salpetersäure nicht, und dagegen von verdünnter sehr leicht aufgelöst, weil ihre salpetersauren Salze in concentrirter Salpetersäure unlöslich sind und also das in dieselbe ge-

tauchte Metall sofort mit einer dünnen schützenden Decke überziehen, welche sich bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure nicht bilden kann. Auch auf Zink und Eisen wirkt ganz concentrirte Salpetersäure nicht so energisch ein, als mäßig verdünnte; nach Payen soll sogar Eisen von verdünnter Salpetersäure weniger leicht angegriffen werden, wenn es vorher in concentrirte Salpetersäure eingetaucht wurde. In diesen Fällen hat die beim Blei und Silber wirkende Ursache keine Geltung, und das erwähnte Verhalten konnte bis jetzt nicht genügend erklärt werden.

Die Salpetersäure kann auf diejenigen Metalle, welche von anderen verdünnten Säuren unter Entwickelung von Wasserstoffgas gelöst werden, eine eigenthümliche Wirkung ausüben. Wenn man nämlich Zink oder Eisen in kalte, mäßig starke Salpetersäure einbringt, so giebt sowohl die Säure als auch das Wasser Sauerstoff zur Oxydation des Metalles ab, und zwar in solchem Verhältniß, daß der Wasserstoff des zersetzten Wassers mit dem Stickstoff der zerlegten Salpetersäure Ammoniak bildet, welches sich mit einem Theil der Salpetersäure vereinigt. Wenn sehr verdünnte Salpetersäure, welche auf 1 Theil Säure von 1,2 specifischem Gewicht 2 Theile Wasser enthält, auf Zink wirkt, so entwickelt sich Stickstoffoxydulgas.

Wenn die Salpetersäure etwas Untersalpetersäure oder salpetrige Säure enthält, so wirkt sie weit kräftiger oxydirend, als wenn sie frei von diesen Körpern ist. Millon hat beobachtet, daß sehr verdünnte reine Salpetersäure in der Regel bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht auf Metalle einwirkt, daß aber durch Zuführung einer sehr geringen Menge von salpetriger Säure, oder von Stickstoffoxyd bei Gegenwart von Sauerstoff, der Auflösungsproceß sofort eingeleitet wird.

Außer den Metallen werden auch viele andere Elemente sehr leicht durch Salpetersäure oxydirt. Aus Schwefel entsteht beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure Schwefelsäure, aus Jod Jodsäure, und aus Phosphor, selbst bei Anwendung verdünnter Säure von etwa 1,2 specifischem Gewicht Phosphorsäure. Die concentrirte Salpetersäure wirkt auf Phosphor so energisch, daß Entzündung und Explosion stattfinden kann.

Die niederen Oxydationsstufen der meisten Elemente lassen sich durch Salpetersäure in höhere umwandeln, — so schweflige Säure in Schwefelsäure, phosphorige Säure in Phosphorsäure, arsenige Säure in Arsensäure, Eisenoxydul in Eisenoxyd, Zinnoxydul in Zinnoxyd u. s. w.

Die meisten Pflanzenstoffe und Thierstoffe werden durch die Salpetersäure zersetzt, indem sauerstoffreiche Verbindungen entstehen z. B. Oxalsäure oder selbst Kohlensäure. Die Horngebilde, wie Haut, Nägel, Federn, Wolle werden durch Salpetersäure dauerhaft gelb gefärbt.

Mit verschiedenen organischen Körpern, wie zum Beispiel mit Holzfaser und Stärkemehl, bildet die Salpetersäure Verbindungen, welche neben Kohlenstoff und Wasserstoff den zur Verbrennung nöthigen Sauerstoff enthalten, und die daher ohne Zutritt von Luft verbrennen können. Da diese Körper bei der Verbrennung eine sehr große Menge von gasförmigen Producten liefern, so geben sie treibende Kraft eben so wie Schießpulver. Die bekanntesten Verbindungen dieser Art sind die Schießbaumwolle und das Nitroglycerin.

3. Darstellung.

Die wasserfreie Salpetersäure kann man bis jetzt nicht auf directem Wege, sondern nur durch Abscheidung aus salpetersauren Salzen gewinnen. Deville stellte dieselbe im Jahre 1849 zuerst dar, indem er bei einer Temperatur von + 50 bis 60° C. völlig trocknes Chlorgas sehr langsam auf salpetersaures Silberoxyd wirken ließ. Das Chlorgas war in einem Ballon enthalten, aus dem es durch einfließende concentrirte Schwefelsäure verdrängt und in eine damit verbundene gebogene Glasröhre getrieben wurde, welche jenes Silbersalz enthielt. Wasserhaltige Salpetersäure läßt sich auf directem Wege darstellen. Sie bildet sich sehr langsam und in geringer Menge, wenn elektrische Funken bei Gegenwart von Wasser durch ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff passiren. Aus diesem Grunde findet sich im Gewitterregen Salpetersäure, welche durch Einwirkung des Blitzes auf den Stickstoff und Sauerstoff der Luft entstanden ist, in Verbindung mit Ammoniak. Bei der Verbrennung von Wasserstoff in atmosphärischer Luft bildet sich ebenfalls aus dem Stickstoff und Sauerstoff der Luft etwas Salpetersäure und das dabei entstehende Wasser enthält gewöhnlich Spuren dieser Säure. Ozon oxydirt nach Schönbein bei Gegenwart kräftiger Salzbasen den Stickstoff der Luft zu Salpetersäure, welche sich mit jenen verbindet. Auch durch Oxydation niedrigerer Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs kann Salpetersäure auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Sie entsteht ferner, unter gleichzeitiger Bildung von Stickstoffoxyd, bei Zersetzung der salpetrigen Säure und der Untersalpetersäure mit Wasser.

Leichter als der freie Stickstoff wird der in verschiedenen Verbindungen, namentlich in der Wasserstoffverbindung oder dem Ammoniak enthaltene, durch Sauerstoff zu Salpetersäure oxydirt. Nach Kuhlmann liefert ein Gemenge von Ammoniakgas und atmosphärischer Luft, wenn man es bei etwa 300° C. über Platinschwamm streichen läßt, Untersalpetersäure, aus welcher durch Zersetzung mit Wasser Salpetersäure erhalten werden kann. Auch bei der Destillation von Mangansuperoxyd oder von zweifach chromsaurem Kali mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Ammoniak bildet sich Salpetersäure. Wenn man ein Gemenge von salpetersaurem oder chlorsaurem Kali mit schwefelsaurem Ammoniak erhitzt, so wird das Ammoniak vollständig in salpetrige Säure verwandelt.

Keiner der vorstehenden Wege ist aber zur Gewinnung der Salpetersäure im Großen geeignet. Dieselbe kann nur durch Abscheidung aus salpetersauren Salzen fabrikmäßig bereitet werden. Als Material dient dabei salpetersaures Kali und salpetersaures Natron.

Große Mengen von diesen Salzen, besonders von salpetersaurem Natron, werden aus natürlichen Ablagerungen gewonnen; salpetersaures Kali wird außerdem in großen Quantitäten künstlich dargestellt, wobei verwesende organische Substanzen den Stickstoff liefern. Das Nähere über die Bildung des Salpeters wird bei der Besprechung dieses Salzes mitgetheilt; an dieser Stelle haben wir nur die Darstellung der Salpetersäure durch Abscheidung aus ihren Salzen zu betrachten, wozu wir jetzt übergehen.

Die Theorie der Darstellung von Salpetersäure.

Die Salpetersäure war schon im achten Jahrhundert bekannt, und wurde damals von Geber durch Erhitzung von Salpeter mit einem Gemenge von Kupfervitriol und Alaun dargestellt. Im Jahre 1225 lehrte dann Raimund Lull die Production dieser Säure durch Destillation eines Gemenges von Thon und salpetersaurem Kali. Dabei verbindet sich die Kieselerde des Thons mit dem Kali, indem sie die Salpetersäure austreibt, welche sich bei der zur Zersetzung nöthigen hohen Temperatur in Untersalpetersäure und Sauerstoff spaltet. Wenn die entweichenden Dämpfe in eine Vorlage geleitet werden, die Wasser enthält, so zerfällt durch dessen Einwirkung die Untersalpetersäure in Stickstoffoxydgas und in Salpetersäure, welche sich condensirt.

Bei diesem Verfahren sind sehr bedeutende Verluste unvermeidlich, die durch unvollständige Zersetzung des Salpeters und durch Entweichung von Stickoxydgas veranlaßt werden. Deshalb wurde bald ein anderes Verfahren eingeführt, bei welchem man anstatt des Thons, calcinirten Eisenvitriol, das ist schwefelsaures Eisenoxyd anwendet. Ein Gemenge dieses Salzes mit salpetersaurem Kali giebt beim Erhitzen schwefelsaures Kali, Eisenoxyd und Salpetersäure, welche zum Theil in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfällt, und in Vorlagen, die Wasser enthalten, aufgefangen wird. Auch bei diesem Verfahren erleidet man bedeutende Verluste und dasselbe wurde ebenfalls gänzlich aufgegeben, nachdem man gelernt hatte, mit geringen Kosten Schwefelsäure zu fabriciren, welche man jetzt ausschließlich zur Abscheidung der Salpetersäure aus ihren Salzen gebraucht. Dabei findet folgender Vorgang Statt:

Das Kali bildet in nicht sehr hohen Temperaturen mit Schwefelsäure vorzugsweise wasserhaltiges zweifach schwefelsaures Kali von der Formel $HO, SO_3 + KaO, SO_3$. Wenn man daher zur Zersetzung von je 1 Aeq. salpetersaurem Kali nur 1 Aeq. Schwefelsäuremonohydrat, also die zur Bildung von einfach schwefelsaurem Salz erforderliche Menge, anwendet, so entsteht zunächst doch immer das erwähnte zweifach schwefelsaure Salz, indem die Hälfte des Salpeters zerlegt wird. Die hierzu erforderliche Temperatur ist so niedrig, daß das ausgeschiedene Salpetersäuremonohydrat unzersetzt entweicht. Die zweite Hälfte des Salpeters kann nun zwar durch das zweifach schwefelsaure Kali ebenfalls zersetzt werden, indem wasserfreies einfach schwefelsaures Kali entsteht, aber die dazu erforderliche Temperatur ist so hoch, daß die mit dem Wasser ausgeschiedene Salpetersäure dabei in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfällt. Man erhält also in diesem Falle nur die Hälfte der Salpetersäure, in welcher sich die aus der anderen Hälfte entstandene Untersalpetersäure auflöst. Dabei finden die folgenden theoretischen Mengenverhältnisse Statt:

2 Aeq. Kalisalpeter	$2(KO, NO_5)$	$= 2 \times 101{,}12 =$	202,24 und
2 „ Schwefelsäuremonohydrat	$2(HO, SO_3)$	$= 2 \times 49{,}00 =$	98,00
		Summa	300,24

geben:

1 Aeq. Salpetersäuremonohydrat . .	HO,NO_5	= 63,00	
1 „ Wasser	HO	= 9,00	
1 „ Untersalpetersäure	NO_4	= 46,00	
	$HO,NO_5 + HO + NO_4$ =		118,00
1 Aeq. Sauerstoffgas	O =		8,00
2 „ einfach schwefelsaures Kali	$2(KO,SO_3) = 2 \times 87,12$ =		174,24
		Summa	300,24.

Salpetersäuremonohydrat, Wasser und Untersalpetersäure bilden zusammen das Hauptproduct, nämlich rothe rauchende Salpetersäure.

Aus obigen Verhältnissen berechnet sich, daß 100 Theile Kalisalpeter mit 48,46 Theilen Schwefelsäuremonohydrat 58,35 Theile rothe rauchende Salpetersäure und 86,16 Theile wasserfreies einfach schwefelsaures Kali liefern können. Dabei kommt auf das erste der beiden Producte doppelt so viel Wasser, als für die darin enthaltene Salpetersäure zur Bildung von Monohydrat nöthig wäre. Dieser Wassergehalt kann aber nicht dadurch vermindert werden, daß man zur Zersetzung des Salpeters anstatt Monohydrat eine Schwefelsäure, welche weniger Wasser enthält, nämlich eine Lösung von wasserfreier Säure oder von Subhydrat in Monohydrat, anwendet, weil auch dabei immer erst wasserhaltiges doppelt schwefelsaures Kali entsteht, welches 1 Aeq. Wasser auf je 2 Aeq. Schwefelsäure in Anspruch nimmt. Wenn also je 2 Aeq. Schwefelsäure, welche zur Operation dienen, weniger als 2 Aeq. Wasser enthalten, so bleibt für das im ersten Stadium des Processes frei werdende 1 Aeq. Salpetersäure weniger als 1 Aeq. Wasser übrig, und in Folge davon zerfällt ein entsprechender Theil dieser Salpetersäure, weil dieselbe nicht wasserfrei bestehen kann. Der Rest geht als Monohydrat über, welches dann im zweiten Stadium des Processes durch das aus dem doppelt schwefelsauren Kali frei werdende Wasser verdünnt wird, weil mit diesem nur Untersalpetersäure, nicht aber Salpetersäure übergeht. Der Wassergehalt des Products wird also in diesem Falle nicht geringer, aber man erhält in Folge des Wassermangels entsprechend weniger Salpetersäure.

Wenn der Gehalt des Products an Wasser nicht über 1 Aeq. auf je 1 Aeq. Salpetersäure steigen soll, so muß der Proceß in solcher Weise vor sich gehen, daß alle Salpetersäure durch *freie* Schwefelsäure ausgetrieben wird, daß also das zweite Stadium, bei welchem doppelt schwefelsaures Kali wirkt und Wasser, aber keine Salpetersäure sondern Untersalpetersäure geliefert wird, wegfällt. Zu diesem Zwecke müssen 2 Aeq. Schwefelsäure auf je 1 Aeq. Salpeter angewendet werden. Wenn man dabei Schwefelsäure gebraucht, die weniger Wasser als das Monohydrat enthält, so wird auch in diesem Falle ein dem fehlenden Wasser entsprechender Theil der Salpetersäure zersetzt und ein rothes durch Untersalpetersäure gefärbtes Product gewonnen, welches aber nicht mehr Wasser enthält, als nöthig ist, um mit seiner Salpetersäure Monohydrat zu bilden.

Die beiden vorstehenden Verfahrungsweisen zur Darstellung von rauchender Salpetersäure sind also sowohl ihrer Natur als auch ihren Resultaten nach wesentlich von einander verschieden. Bei der Anwendung von 1 Aeq. Schwefelsäure-

monohydrat auf je 1 Aeq. Salpeter entsteht die erforderliche Untersalpetersäure erst im zweiten Stadium des Processes während der Zersetzung des Salpeters durch doppelt schwefelsaures Kali in Folge hoher Temperatur, und das im ersten Stadium übergegangene Salpetersäuremonohydrat wird mit dem Wasser, welches aus dem genannten Kalisalz entweicht, verdünnt; bei der Anwendung von 2 Aeq. Schwefelsäure auf je 1 Aeq. Salpeter muß die Schwefelsäure weniger Wasser als das Monohydrat enthalten, und die Untersalpetersäure bildet sich dann in Folge von Mangel an Wasser durch Zersetzung von Salpetersäure während der Entstehung des wasserhaltigen doppelt schwefelsauren Kalis. Im ersten Falle erhält man rothe Salpetersäure mit mehr Wasser als dem Monohydrat entspricht, und wasserfreies einfach schwefelsaures Kali, während im zweiten Falle wasserhaltiges doppelt schwefelsaures Kali und Salpetersäuremonohydrat, welches durch Untersalpetersäure roth gefärbt ist, gebildet wird.

Wenn man auf je 1 Aeq. Salpeter 2 Aeq. Schwefelsäure anwendet, welche mindestens so viel Wasser enthält, als dem Monohydrat entspricht, so geht der größte Theil der Salpetersäure bei niedriger Temperatur unzersetzt während der Bildung von wasserhaltigem doppelt schwefelsaurem Kali über, und man erhält dann also ein zwar nicht ganz weißes aber doch nur schwach roth gefärbtes Product. Dabei finden die folgenden theoretischen Mengenverhältnisse Statt:

1	Aeq. Kalisalpeter	KaO, NO_5	= 101,12
2	„ Schwefelsäuremonohydrat	$2(HO, SO_3)$	= 98,00
		Summa	199,12

geben:

1	Aeq. Salpetersäuremonohydrat . .	HO, NO_5	= 63,00
1	„ zweifach schwefelsaures Kali .	$HO, SO_3 + KaO, SO_3$	= 136,12
		Summa	199,12.

Aus vorstehenden Verhältnissen berechnet sich, daß 100 Theile Kalisalpeter mit 96,9 Theilen Schwefelsäuremonohydrat 62,3 Theile weißes Salpetersäuremonohydrat und 134,6 Theile wasserhaltiges zweifach schwefelsaures Kali liefern können.

Bei der Ausführung der Operation giebt aber das zweifach schwefelsaure Kali immer eine kleine Menge von Wasser ab, welches mit der Salpetersäure übergeht, so daß man niemals Salpetersäuremonohydrat, sondern eine Säure mit einem etwas größeren Gehalt von Wasser gewinnt. Die Gewichtsmenge der Säure wird durch dieses Wasser entsprechend vermehrt, so daß man anstatt der aus 100 Theilen Salpeter theoretisch zu gewinnenden 62,3 Theile Salpetersäuremonohydrat ungefähr 65 Theile einer etwas schwächeren Säure erhält, wenn die Arbeit so sorgfältig geleitet wird, daß sie ohne Verlust vor sich geht.

Das Monohydrat läßt sich aus dieser Säure leicht durch Destillation mit dem Fünffachen ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure bei einer 150° C. nicht übersteigenden Temperatur darstellen.

Doppelt schwefelsaures Natron giebt die Hälfte seiner Schwefelsäure weit leichter ab, als doppelt schwefelsaures Kali. Aus Natronsalpeter kann deshalb alle Salpetersäure durch 1 Aeq. Schwefelsäure auf je 1 Aeq. Salpeter bei so

niedriger Temperatur ausgetrieben werden, daß sich nur eine geringe Menge derselben zersetzt und ein nur schwach roth gefärbtes Product erhalten wird. Jedoch darf dazu die Schwefelsäure nicht ganz concentrirt sein. Bei diesem Proceß finden die folgenden theoretischen Mengenverhältnisse Statt:

1 Aeq.	Natronsalpeter	NaO, NO_5	=	85
1 „	Schwefelsäuremonohydrat . .	HO, SO_3	=	49
		Summa		134

geben:

1 Aeq.	Salpetersäuremonohydrat . .	HO, NO_5	=	63 und
1 „	einfach schwefelsaures Natron	NaO, SO_3	=	71
		Summa		134.

Aus vorstehenden Verhältnissen berechnet sich, daß 100 Theile Natronsalpeter mit 57,6 Theilen Schwefelsäuremonohydrat 74,1 Theile Salpetersäuremonohydrat und 83,5 Theile einfach schwefelsaures Natron liefern können.

Bei Ausführung der Operation mit nicht verdünntem Schwefelsäuremonohydrat erhält man auch aus Natronsalpeter ein Product, welches roth gefärbt und wasserreicher ist als das Monohydrat, weil sich ein Theil der Salpetersäure unter Bildung von Untersalpetersäure zersetzt und weil das Wasser, welches jener zukommt, mit verdichtet wird.

Rothe rauchende Säure, die nur so viel Wasser enthält, daß ihre Salpetersäure als Monohydrat vorhanden ist, kann man durch Zersetzung von je 1 Aeq. Natronsalpeter mit 1 Aeq. Schwefelsäure darstellen, welche nicht genug Wasser enthält, um mit der gesammten Menge der frei werdenden Salpetersäure Monohydrat zu bilden. Es entsteht unter diesen Umständen Untersalpetersäure, indem sich eine dem fehlenden Wasser entsprechende Menge Salpetersäure zersetzt.

In Beziehung auf den Wassergehalt der anzuwendenden Schwefelsäure ergiebt sich aus dem bereits Gesagten von selbst, daß man zur Darstellung concentrirter Salpetersäure immer starke Schwefelsäure verwenden muß.

Die concentrirte Salpetersäure bildet nur den kleinsten Theil derjenigen, welche überhaupt verbraucht wird; bedeutend größere Mengen dieser Säure werden, wie schon erwähnt, erheblich verdünnt, nämlich mit einem Gehalt von 4 bis 7 Aeq. Wasser auf je 1 Aeq. Salpetersäure, in den Handel gebracht.

Das bei der Darstellung solcher schwachen Säure nöthige Wasser kann auf zwei verschiedene Weisen zugeführt werden, nämlich entweder durch Verdünnung der zur Zersetzung des Salpeters dienenden Schwefelsäure oder durch Vorschlagen in die zur Condensation der Salpetersäure dienenden Gefäße. Die Anwendung von nicht concentrirter Schwefelsäure gewährt in der Nähe von Schwefelsäurefabriken durch Ersparung der Concentrationskosten einen erheblichen Vortheil. Außerdem ist dabei leichter und sicherer eine vollständige Zersetzung des Salpeters zu erreichen, weil Theile desselben der Einwirkung der Schwefelsäure durch Umhüllung mit dem sich bildenden schwefelsauren Salze um so weniger entzogen werden können, je vollständiger sich die Salzmasse auflöst. Bei der Anwendung von Natronsalpeter kommt hierzu noch der besondere Umstand, daß dieses Salz mit starker Schwefelsäure schäumt, wodurch leicht ein Ueberfließen der Masse aus

dem Zersetzungsgefäß veranlaßt wird. Nach Wittstein wird dieses Verhalten dadurch verursacht, daß 1 Aeq. zweifach schwefelsaures Natron bei niedriger Temperatur nicht, wie das entsprechende Kalisalz, nur 1 Aeq., sondern 3 Aeq. Wasser bindet, und folglich weniger flüssig ist, wenn später ein Theil von diesem Wasser entweicht. Bei Anwendung von erheblich verdünnter Schwefelsäure fällt jene Schwierigkeit hinweg. Nach Stieren kann dieselbe auch dadurch beseitigt werden, daß man ganz concentrirte Schwefelsäure von 66° Bé. anwendet und den Natronsalpeter auf Hürden in einer Trockenkammer scharf austrocknet und absiebt, wobei also je 1 Aeq. schwefelsaures Natron weit weniger als 3 Aeq. Wasser vorfindet, die beim Salze bleiben.

Gegen die erwähnten Vortheile kommen, bei größerem Wassergehalt der Schwefelsäure, die folgenden Nachtheile in Betracht. Der Aufwand von Brennmaterial steigt und die Condensation der Salpetersäure wird durch die bedeutende Menge von latenter Wärme, welche das verdampfte Wasser mit sich führt, erschwert und verzögert. Auch erfordert die Operation selbstverständlich mehr Zeit. Da die bedeutendsten Mengen von Salpetersäure in eisernen Zersetzungsgefäßen dargestellt werden, so kommt ferner in Betracht, daß diese Gefäße um so stärker angegriffen werden, je größer der Wassergehalt der Schwefelsäure ist.

Aus dem Umstande, daß nur das vierfache Salpetersäurehydrat einen constanten Siedpunkt hat, läßt sich vermuthen, daß der Gang der Operation am regelmäßigsten sein wird, wenn die zur Zersetzung des Salpeters dienende Schwefelsäure gerade so viel Wasser enthält, daß jenes Hydrat abdestillirt. Man wendet auch bei der Arbeit im Großen in der Regel Schwefelsäure von solchem Wassergehalt an, wenn man Salpetersäure darstellen will, die nicht stärker als das vierfache Hydrat ist.

Um ein schwächeres Product zu erzielen wird dann das fehlende Wasser in die zur Condensation der Salpetersäure dienenden Gefäße vorgeschlagen, oder auch theilweise dem fertigen Product zugesetzt.

Um vierfaches Salpetersäurehydrat durch Zersetzung von 1 Aeq. Kalisalpeter mit 2 Aeq. Schwefelsäure zu bereiten, müssen im Ganzen 5 Aeq. Wasser vorhanden sein, da 1 Aeq. vom doppelt schwefelsauren Kali zurückgehalten wird. 2 Aeq. Schwefelsäure bilden mit 5 Aeq. Wasser eine Säure von 1,715 specif. Gew. oder 61° Bé., welche 78,4 Proc. ihres Gewichts Schwefelsäuremonohydrat enthält. Auf 100 Theile Kalisalpeter sind 123,6 Theile solcher Säure, entsprechend 96,9 Theilen Schwefelsäuremonohydrat, zu verwenden, und daraus können 89 Theile vierfaches Salpetersäurehydrat, entsprechend 62,3 Theilen Monohydrat, gebildet werden.

Wenn man aus diesen Materialien Salpetersäure von nur 1,338 specif. Gew. oder 37° Bé. darstellen will, welche 7 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Säure oder 53,85 Proc. ihres Gewichts Salpetersäuremonohydrat enthält, so muß man in die Condensationsgefäße noch 26,7 Theile Wasser für je 100 Theile des verwendeten Natronsalpeters vorschlagen, und es können dann 115,7 Theile Salpetersäure von jener Stärke entstehen.

Wenn man aber durch Zersetzung von je 1 Aeq. Natronsalpeter mit 1 Aeq. Schwefelsäure vierfaches Salpetersäurehydrat darstellen will, so muß je 1 Aeq.

Schwefelsäure mit 4 Aeq. Wasser verbunden sein, welche sämmtlich an 1 Aeq. frei werdende Salpetersäure abgegeben werden. Man hat dann also vierfaches Schwefelsäurehydrat, das ist Säure von 1,55 specif. Gew. oder 52° Bé., wie man sie direct aus den Bleikammern gewinnt, zu verwenden. Von einer solchen Säure, welche 64,47 Proc. Schwefelsäuremonohydrat enthält, sind nach der Theorie 89,4 Theile, entsprechend 57,6 Theilen Monohydrat, auf 100 Theile Natronsalpeter nöthig und daraus können 105,9 Theile vierfaches Salpetersäurehydrat von 1,42 specif. Gew. oder 43° Bé., entsprechend 74,1 Salpetersäuremonohydrat, gebildet werden.

Soll aus diesen Materialien Salpetersäure von nur 1,338 specif. Gew. oder 37° Bé. dargestellt werden, so sind in die Condensationsgefäße auf je 100 Theile Natronsalpeter, welche verarbeitet werden, 31,8 Theile Wasser vorzuschlagen, und es können dann 137,7 Theile Salpetersäure von obiger Stärke entstehen.

Die technische Darstellung der Salpetersäure.

Die Zersetzung der salpetersauren Salze wird entweder in Glasretorten oder in Gefäßen aus Gußeisen vorgenommen. Glasretorten wendet man an, wenn reine Säure producirt werden soll, eiserne Gefäße dagegen, wenn es mehr auf geringe Darstellungskosten als auf Reinheit des Productes ankommt.

a. Die Darstellung der Salpetersäure aus Glasretorten.

Die Figuren 64 u. 65 (a. f. S.) stellen in $^1/_{50}$ der wirklichen Größe Durchschnitte eines Apparates dar, welcher aus Glasretorten besteht, die zwei parallele Reihen bilden und in einen sogenannten Galeerenofen eingesetzt sind. Jede der Retorten *a* steht, mit Sand umgeben, in einer aus Gußeisen oder Eisenblech gefertigten Kapelle, welche auf der Ofenmauerung und dem Eisenstab *b* ruht. Alle Retorten werden durch ein gemeinschaftliches Flammfeuer vom Rost *c* aus erhitzt. Von der Qualität des Brennmaterials, und zwar von der Erstreckung seiner Flamme hängt die Länge des Ofens und folglich die Anzahl seiner Retorten ab. Doch können höchstens 12 derselben durch ein einziges Feuer gehörig gleichmäßig erhitzt werden.

In vielen Fabriken ersetzt man, um Brennmaterial zu sparen, das Sandbad durch einen Beschlag von Lehm, der mit Kuhmist gemengt und mit Wasser zu einem steifen Brei angemacht wird. Damit überzieht man die Retorten und erwärmt sie nachher gelinde bis der Beschlag vollkommen ausgetrocknet ist. Zur Unterstützung der Retorten dienen dann anstatt der Kapellen kleine Postemente aus feuerfesten Steinen. Bei diesem Verfahren muß das Feuer sehr vorsichtig geleitet werden, und es ist deshalb nicht rathsam, flammendes Brennmaterial zu verwenden. Dann kann aber je ein Feuerherd höchstens vier Retorten heizen.

Nachdem die Retorten mit den Materialien gefüllt sind, wird der Hals einer jeden derselben in einen aus Glas oder aus hart gebranntem Thon angefertigten Ballon *d* (Fig. 64) eingesteckt. Letzteren verbindet man auf dieselbe Weise mit

dem Krug *e*, welcher die condensirte Salpetersäure aufnimmt. In den zweiten Hals dieses Krugs wird ein gebogenes Glasrohr *f* eingesteckt, und dessen anderes

Fig. 64.

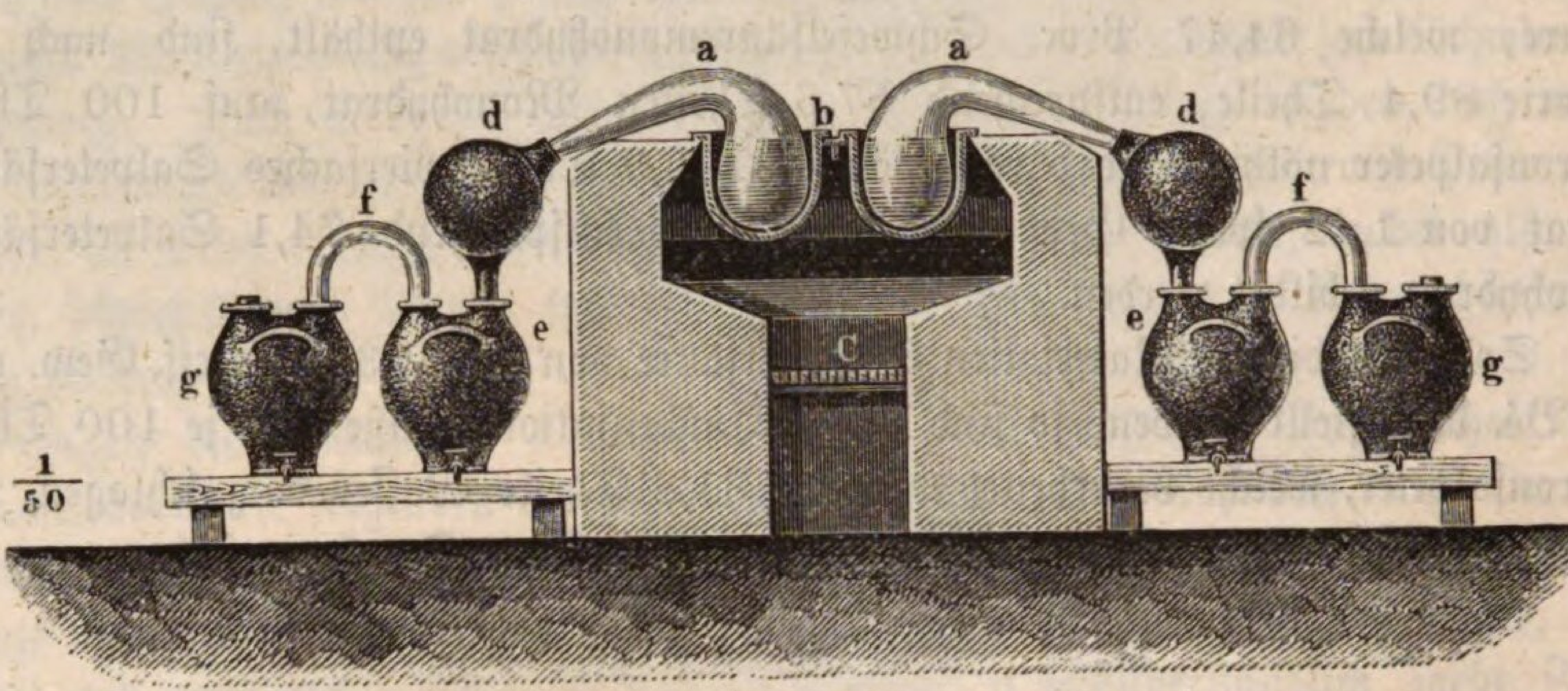
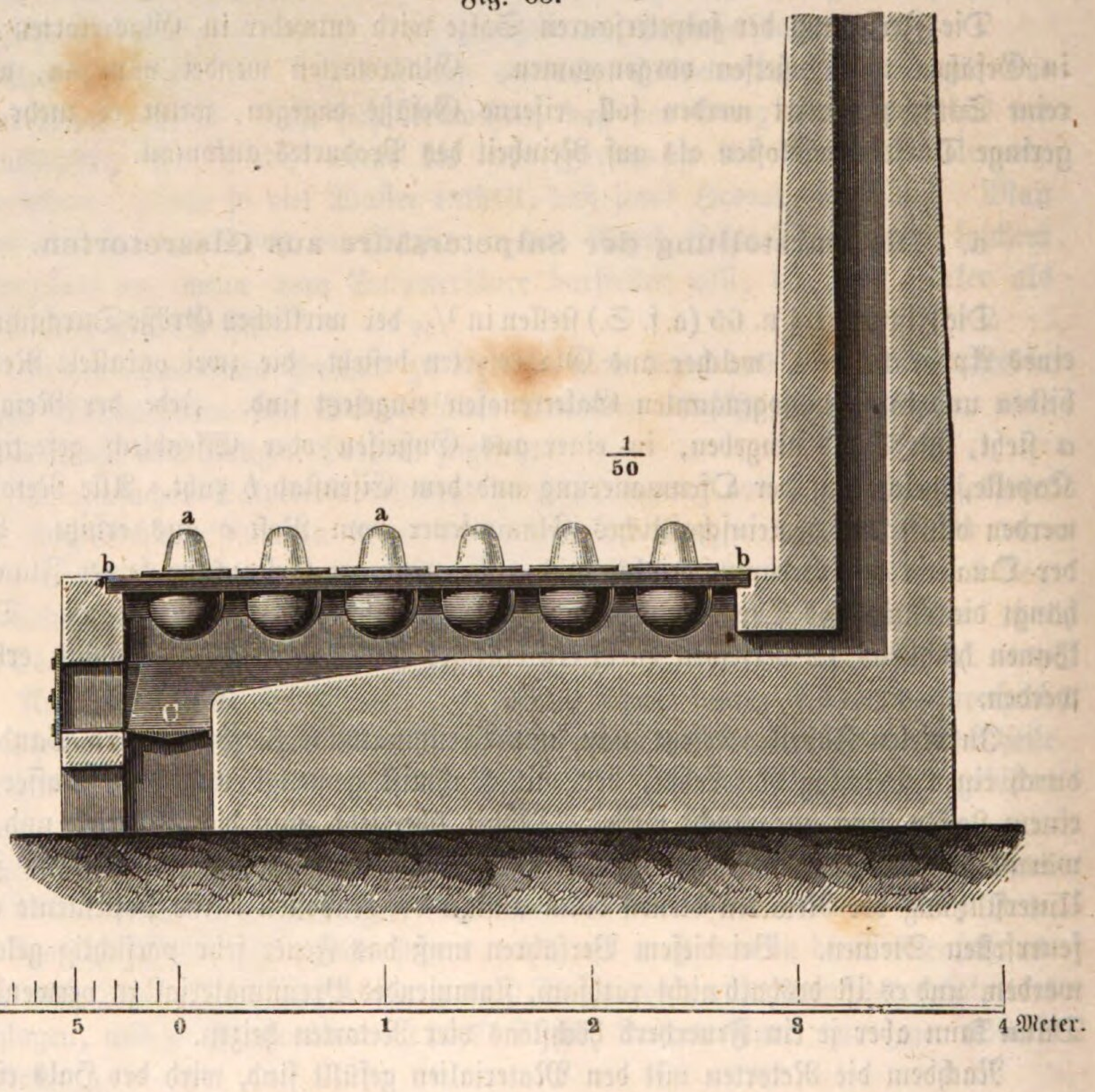


Fig. 65.



Ende mit dem folgenden Krug *g* verbunden, welchem es die in *e* nicht condensirten Säuredämpfe zuführt. Für jede Retorte sind, bei der geringen Capacität derselben,

zwei Krüge zur Verdichtung der Salpetersäure hinreichend. Die Fugen zwischen den einzelnen Theilen des Apparates werden entweder mit gutem Oelkitt, oder mit eingepreßtem Asbest gedichtet.

In dem beschriebenen Apparate arbeitet man am Zweckmäßigsten mit Kalisalpeter, weil bei der Anwendung von Natronsalpeter, wie bereis gesagt wurde, die Masse stark schäumt und bei der geringen Capacität der Retorten leicht übersteigt, wenn die zur Operation dienende Schwefelsäure nicht erheblich verdünnt ist. Uebrigens ist es, auch hiervon abgesehen, immer besser, zur Darstellung reiner Salpetersäure Kalisalpeter zu gebrauchen, weil sich derselbe viel leichter als Natronsalpeter reinigen und namentlich von Chloriden, die der rohe Salpeter stets enthält und durch welche die gewonnene Salpetersäure Chlor aufnehmen würde, befreien läßt.

Der Salpeter wird grob gepulvert in die Retorte eingebracht, deren Hals nachher sorgfältig gereinigt werden muß. Es ist zweckmäßig, eine Röhre aus steifem Papier in den Retortenhals zu schieben, durch welche der Salpeter eingeschüttet wird. Nachdem dies geschehen und die Papierröhre herausgezogen ist, steckt man eine Glasröhre ein, durch welche dann die nöthige Schwefelsäure in den Bauch der Retorte gegossen wird. Darauf läßt man die Glasröhre abtropfen, und zieht sie mit Sorgfalt, so daß der Retortenhals nicht durch Schwefelsäure verunreinigt wird, heraus. Wenn man die Röhre, durch welche die Schwefelsäure einfließt, in eine zweite weitere Röhre einsteckt, so ist man gegen eine Verunreinigung des Retortenhalses völlig gesichert.

Nachdem die Retorten beschickt sind, werden dieselben in den Ofen eingesetzt, mit den Krügen durch Einfügung der Ballons *d* in Verbindung gebracht und die Fugen dicht gemacht. Sobald dies vollendet, beginnt die Feuerung. Wenn zur Darstellung von weißer Salpetersäure auf je 1 Aeq. Kalisalpeter 2 Aeq. Schwefelsäuremonohydrat verwendet werden, so bleibt der Inhalt der Retorten während der ganzen Dauer der Operation breiartig, und die Temperatur erhält sich fast constant auf 130° C. Nur gegen das Ende des Processes wird die Hitze an den Wänden der Retorten höher, so daß sich ein kleiner Theil der Salpetersäure zersetzt und rothe Dämpfe entstehen. Da von diesem Zeitpunkte an nur noch sehr wenig Salpetersäure gewonnen werden kann, so ist es rathsam, sobald man die rothen Dämpfe wahrnimmt, die Operation abzubrechen und das Feuer zurückzuziehen, um zu verhindern, daß das in der Retorte befindliche zweifach schwefelsaure Kali in völligen Fluß kommt. Man kann dann die Retorten ohne Weiteres mit dem Salz erkalten lassen, und dieses später leicht mit Hülfe von heißem Wasser herausnehmen. Wenn man aber die Temperatur bis zum Schmelzen des zweifach schwefelsauren Kalis steigert, und darauf die Retorten mit dem Salz erkalten läßt, so werden sie fast immer durch Krystallisation des Salzes zersprengt. Dieser Verlust kann zum Theil dadurch vermieden werden, daß man, nach einiger Abkühlung der Retorten, durch ein Rohr nach und nach heißes Wasser eingießt, welches das Salz auflöst, oder auch dadurch, daß man das geschmolzene heiße Salz ausfließen läßt. Bei der Bereitung von rother rauchender Salpetersäure muß die Temperatur gegen Ende der Operation weit höher gesteigert werden, als

bei der Darstellung von weißer Säure, um die vollständige Zersetzung des Salpeters durch das zunächst entstehende doppelt schwefelsaure Kali zu bewirken.

Dr. E. Stieren bereitet die Salpetersäure auch bei Anwendung von Glasretorten aus Natronsalpeter. Zur Darstellung von einfachem Scheidewasser beschickt er jede Retorte von etwa 25 Liter Capacität mit 12 Kilogramm Natronsalpeter und mit 10,5 Kilogramm Schwefelsäure von 1,717 specif. Gewicht. Die gewonnene Salpetersäure wird mit Regenwasser bis auf 1,33 specif. Gew. oder 36° Bé. verdünnt.

100,0 Theile Natronsalpeter und
87,5 „ Schwefelsäure von 1,717 specif. Gew.

liefern 125 bis 127,6 Theile Salpetersäure von 1,33 specif. Gew. und 95 bis 96 Theile schwefelsaures Natron. Da 87,5 Theile Schwefelsäure von 1,717 specif. Gew. 68,25 Theile Schwefelsäuremonohydrat enthalten und da das Verhältniß von 57,6 Theilen Schwefelsäuremonohydrat auf 100 Theile Salpeter einer gleichen Anzahl von Aequivalenten beider Körper entspricht (siehe S. 293), so verbraucht Stieren einen Ueberschuß von 18,5 Procent der theoretisch erforderlichen Schwefelsäure.

Da ferner 100 Theile Natronsalpeter nach der Theorie 137,6 Theile Salpetersäure von 1,338 specif. Gewicht, entsprechend ungefähr 141 Theilen von 1,330 specif. Gew., liefern können, während nach Vorstehendem nur 127,6 Theile von 1,33 specif. Gew. gewonnen werden, so findet ein Verlust von 9,5 Proc. der theoretischen Menge statt.

Um rauchende Salpetersäure darzustellen, beschickt Stieren jede Retorte mit 12 Kilogramm scharf getrocknetem grobkörnigem Natronsalpeter und 8 Kilogramm Schwefelsäuremonohydrat von 1,84 specif. Gew. Dies entspricht 1,16 Aeq. Säure auf je 1 Aeq. Salpeter.

100,00 Theile Natronsalpeter und
66,66 „ Schwefelsäuremonohydrat

liefern 64,32 Theile rauchende Salpetersäure von 1,48 specif. Gew. und 96,35 Theile schwefelsaures Natron. Bei der Arbeit mit Kalisalpeter wurden nach Stieren's Mittheilung

100,00 Theile Salpeter und
66,66 „ Schwefelsäuremonohydrat

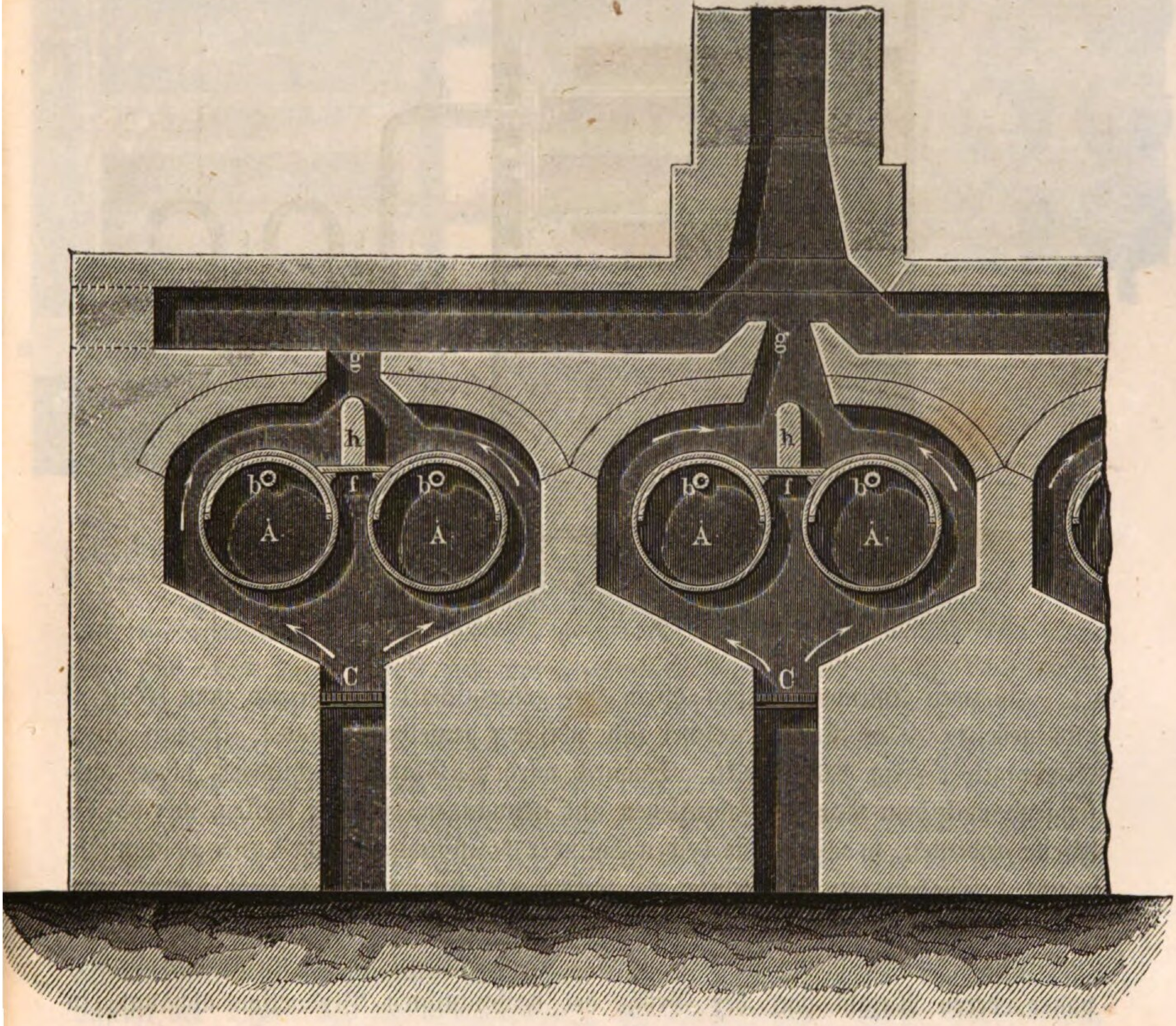
oder 1,38 Aeq. Säure auf je 1 Aeq. Salpeter angewendet und daraus 63,54 Theile rauchende Salpetersäure von 1,5 specif. Gew. nebst 96 Theilen schwefelsaurem Natron gewonnen.

Glasretorten werden jetzt nur noch bei der Darstellung kleiner Mengen von Salpetersäure zu bestimmten Zwecken, welche ein reines eisenfreies Product erfordern, angewendet. Weit größere Quantitäten jener Säure producirt man mit Zersetzungsgefäßen aus Gußeisen von verschiedener Construction. In den meisten Fabriken ist ein Cylinderapparat im Gebrauch, den wir jetzt beschreiben werden.

b. Die Darstellung der Salpetersäure aus Cylindern von Gusseisen.

Die Figuren 66 und 67 stellen senkrechte Durchschnitte und Fig. 68 (a. S. 301) den Grundriß eines Apparates zur Salpetersäuregewinnung in $^1/_{50}$ der wirklichen

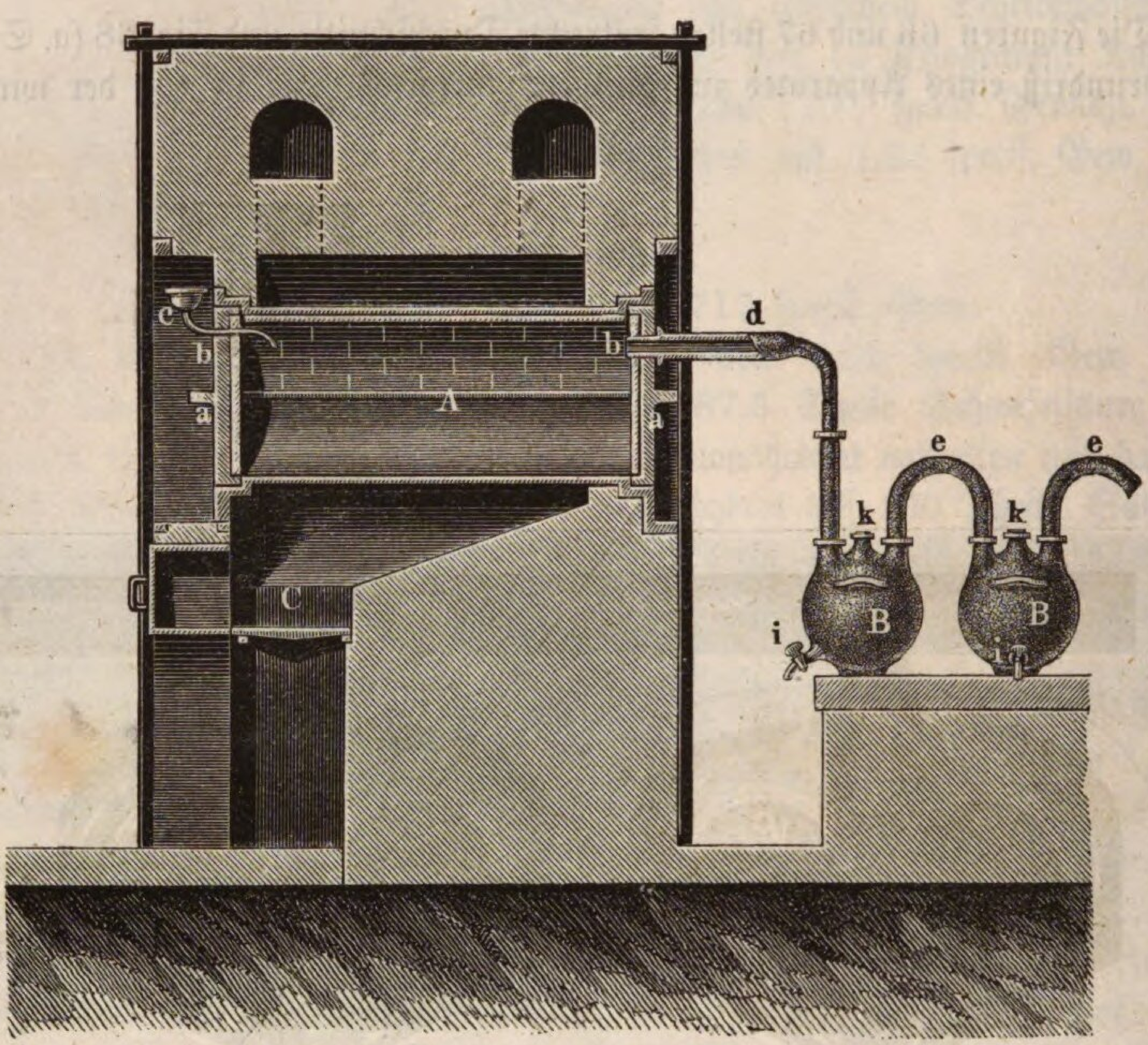
Fig. 66.



Größe dar. Zur Zersetzung des Salpeters dienen die aus Eisen gegossenen Cylinder *A*, welche von verschiedener Größe angefertigt werden. Die in unserer Zeichnung dargestellten haben 1,66 Meter Länge und 0,66 Meter Weite im Lichten bei 0,025 Meter Wandstärke. Sie sind ihrer ganzen Länge nach im Inneren mit je zwei einander gegenüber stehenden Rippen versehen. Diese tragen ein Gewölbe aus hart gebrannten Backsteinen oder noch besser einen Halbcylinder aus gebranntem Thon, mit dem die obere Hälfte jedes Cylinders dicht verkleidet ist, um das Eisen gegen die Einwirkung der Salpetersäure zu schützen. Im unteren Theile der Cylinder, welcher von den Materialien bedeckt wird, bedarf das Eisen dieses Schutzes nicht; es bleibt daselbst frei, damit das Feuer ungehindert

wirken kann. Die schützende Verkleidung im Inneren der Cylinder ist erst seit wenigen Jahren, aber nicht in allen Fabriken eingeführt worden.

Fig. 67.

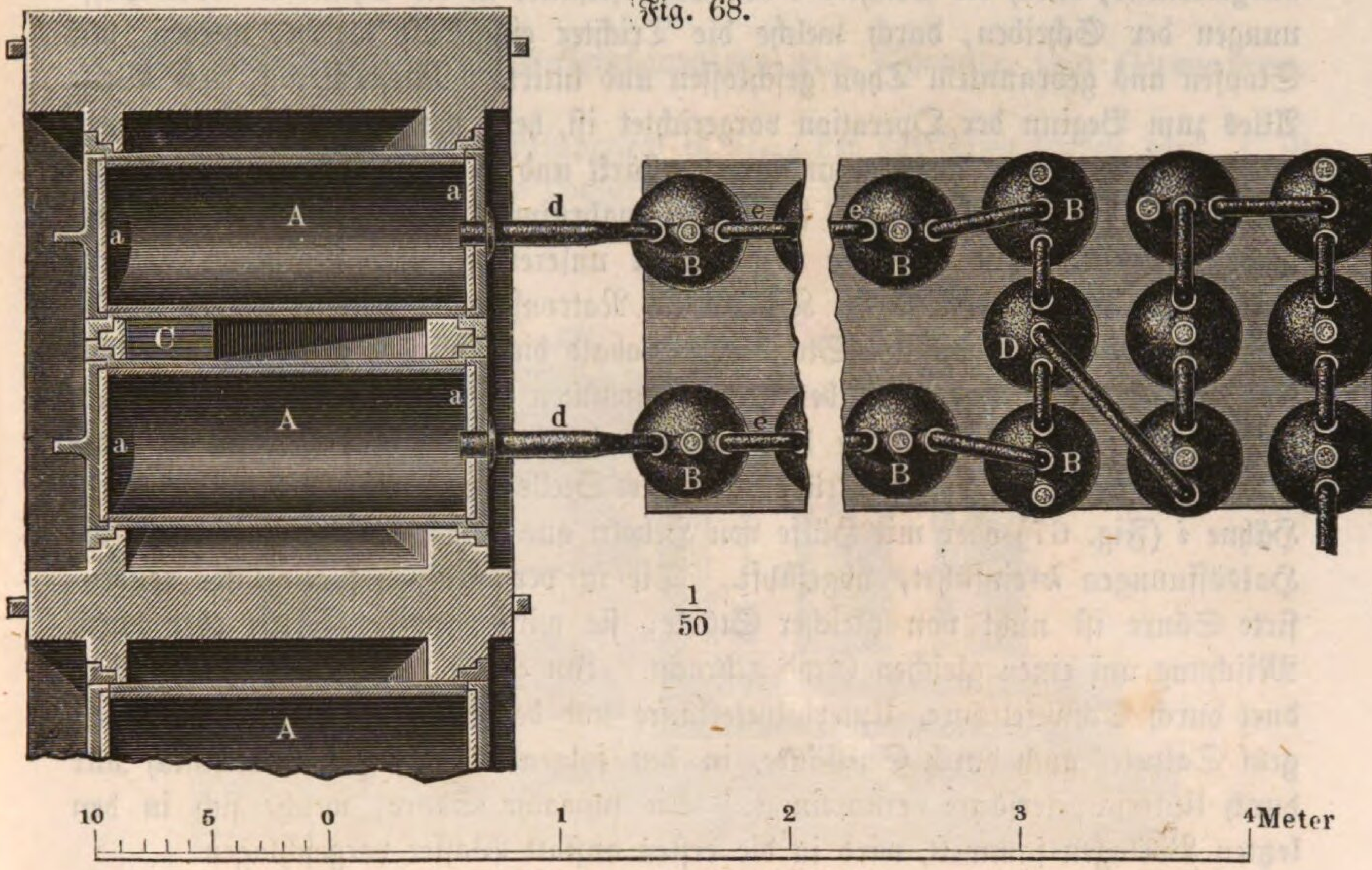


Je zwei Cylinder werden durch ein gemeinschaftliches Feuer vom Rost *C* aus geheizt. Der Raum, welcher sich zwischen denselben befindet, ist mit einer Eisenplatte *f* (Fig. 66) bedeckt. Dadurch wird die Flamme gehindert, direct aufsteigend nach dem Canal *g* abzuziehen und gezwungen, sich zu theilen, wie es die Pfeile andeuten, so daß sie die beiden Cylinder vollständig umspielt und gleichmäßig erhitzt. Die gemauerte Zunge *h*, welche auf der Platte *f* steht, dient, um den Zusammenstoß der beiden Flammentheile während ihrer Fortbewegung in entgegengesetzter Richtung zu verhindern. In der Regel liegen mehrere Cylinderpaare, deren Anzahl von der Größe der beabsichtigten Production abhängt, in einer ununterbrochen fortlaufenden Mauerung neben einander. Die abziehenden Verbrennungsproducte von je drei Paaren können durch einen gemeinschaftlichen Canal nach dem Hauptschornstein geführt werden.

Während der Operation sind die Cylinder durch gußeiserne, innen mit Platten aus gebranntem Thon verkleidete, Scheiben *a* (Fig. 67 und 68) dicht geschlossen. Jede dieser Scheiben hat bei *b* (Fig. 66 und 67) eine runde Oeffnung, damit in die hintere das zur Fortführung der Salpetersäure bestimmte, gut gebrannte, thönerne Rohr *d* und in die vordere der zum Eingießen der Schwefelsäure dienende, aus Blei gefertigte Trichter *c* eingesteckt werden kann. Die hintere Scheibe, welche während mehrerer Operationen unverrückt an ihrer Stelle bleibt, kittet man mit einem sehr dicht und fest werdenden Gemenge von Eisenfeile, Salmiak, Schwefel

und Blut ein; die vordere Scheibe, welche nach jeder Operation herauszunehmen ist, wird dagegen mit Kitt aus gepulvertem, gesiebtem Thon und Leinöl verstrichen

Fig. 68.



Maßstab zu den Figuren 66 bis 68.

und nöthigenfalls mit Eisenstückchen festgekeilt. Die Fuge überzieht man dann noch mit einem dicken Wulst aus gut gemengtem Brei von Lehm mit Roßäpfeln. Das Rohr *d* wird mit dem Condensationsapparat verbunden. Dieser besteht aus einer Reihe von sieben bis acht hart gebrannten thönernen Krügen *B* (Fig. 67 und 68), die durch die gebogenen Röhren *e* mit einander communiciren. Die Dämpfe, welche sich darin nicht verdichten, werden aus je zwei neben einander stehenden Reihen in einen Krug *D* (Fig. 68) zusammengeführt und von da noch durch einige andere Gefäße geleitet, in denen sich die Condensation vollendet. Es ist rathsam, in diese letzten Krüge Wasser vorzuschlagen, um etwa entweichende Untersalpetersäure noch theilweise zu gewinnen. In manchen Fabriken gebraucht man anstatt der Thonkrüge zur Aufsammlung der Salpetersäure große Glasflaschen, wie sie zur Verpackung der Säuren dienen. Zum Lutiren der Verbindungsröhren des Condensationsapparates ist ein Kitt sehr dienlich, welcher auf folgende Weise bereitet wird. Man vertheilt $^1/_8$ Unze fein gepulverten Schwefel in 5 Pfund heißem Leinöl, setzt dann 1 Pfund feinzerschnittene Kautschukabfälle hinzu und läßt unter beständigem Umrühren so lange sieden, bis Alles aufgelöst oder vielmehr vollständig zertheilt ist. Das Gemisch wird dann nach dem Erkalten mit fein gemahlenem Schwerspath vermengt und im eisernen Mörser so lange durchgearbeitet, bis es eine gleichförmige zähe Masse bildet.

Wenn die Arbeit in dem beschriebenen Apparate begonnen werden soll, so schließt man die Cylinder zunächst hinten durch Einsetzung der Scheiben, und verbindet sie dann mit den Condensationsgefäßen *B* (Fig 67 und 68) durch die

Röhren *d*. Darauf wird der Salpeter eingebracht und gleichmäßig ausgebreitet. Dann setzt man die vorderen Scheiben ein und gießt, nachdem der Kitt gehörig ausgetrocknet, durch die Trichter *c* die Schwefelsäure in die Cylinder. Die Oeffnungen der Scheiben, durch welche die Trichter eingesteckt waren, werden mit Stopfen aus gebranntem Thon geschlossen und lutirt. Nachdem auf diese Weise Alles zum Beginn der Operation vorgerichtet ist, heizt man die Cylinder anfangs mit schwachem Feuer, welches langsam verstärkt und so lange fortgesetzt wird, bis man durch die Abkühlung der Röhren *d* wahrnimmt, daß keine Salpetersäure mehr übergeht. Ein Cylinder von den in unseren Figuren gegebenen Dimensionen kann mit mindestens 80 Kilogramm Natronsalpeter beschickt werden. Die Operation dauert 14 bis 16 Stunden. Sobald die Cylinder genügend abgekühlt sind, werden die vorderen Scheiben herausgenommen und das gebildete schwefelsaure Natron mit eisernen Stangen losgemacht und entfernt. Die gewonnene Salpetersäure wird, ohne die Krüge von der Stelle zu bewegen, entweder durch Hähne *i* (Fig. 67) oder mit Hülfe von Hebern aus Glas, welche man durch die Halsöffnungen *k* einführt, abgezapft. Die in verschiedenen Recipienten condensirte Säure ist nicht von gleicher Stärke; sie wird entweder sortirt oder durch Mischung auf einen gleichen Grad gebracht. Im ersten Recipienten ist das Product durch Schwefelsäure, Untersalpetersäure und bei Anwendung von chlorhaltigem Salpeter auch durch Salzsäure, in den folgenden Vorlagen gewöhnlich nur durch Untersalpetersäure verunreinigt. Die schwache Säure, welche sich in den letzten Vorlagen sammelt, wird in die ersten anstatt Wasser vorgeschlagen.

Stieren schlägt bei der Darstellung gewöhnlicher Salpetersäure mit einem Cylinderapparat von der oben angegebenen Größe in den ersten Recipienten 2 bis 3,5 Liter, in den zweiten 3 bis 4,5 Liter, in den dritten 2 bis 3,5 Liter und in den vierten und fünften Recipienten je 1 bis 2,25 Liter Wasser vor. Er beschickt jeden Cylinder mit 80 Kilogramm Natronsalpeter und 70 Kilogramm Schwefelsäure von 1,717 specif. Gew., und verbraucht also auf je 100 Thle. Natronsalpeter 87,5 Theile jener Säure. Dabei werden 129 bis 138 Thle. Salpetersäure von 1,33 specif. Gew. auf je 100 Thle. schwefelsaures Natron gewonnen. Der Verbrauch von Schwefelsäure ist also ebenso groß, wie bei der Arbeit mit Retorten und beträgt 18,5 Proc. mehr als einem Aequivalent Säure auf je ein Aequivalent Salpeter entspricht. Der Verlust von Salpetersäure ist aber geringer als bei der Arbeit mit Retorten und berechnet sich nur auf 8,5 resp. 2,1 Proc. der theoretischen Menge (vgl. S. 298).

Nach Payen erhält man aus 100 Thln. Natronsalpeter nur 115 Thle. Salpetersäure von 1,33 specif. Gew., verliert also 18,4 Proc. der theoretischen Menge. Der Verbrauch von Schwefelsäure beträgt in den französischen Fabriken in der Regel 20 Proc. mehr als einem Aequivalent Säure auf je ein Aequivalent Natronsalpeter entsprechen würde. Dies stimmt mit den Angaben von Stieren ziemlich nahe überein.

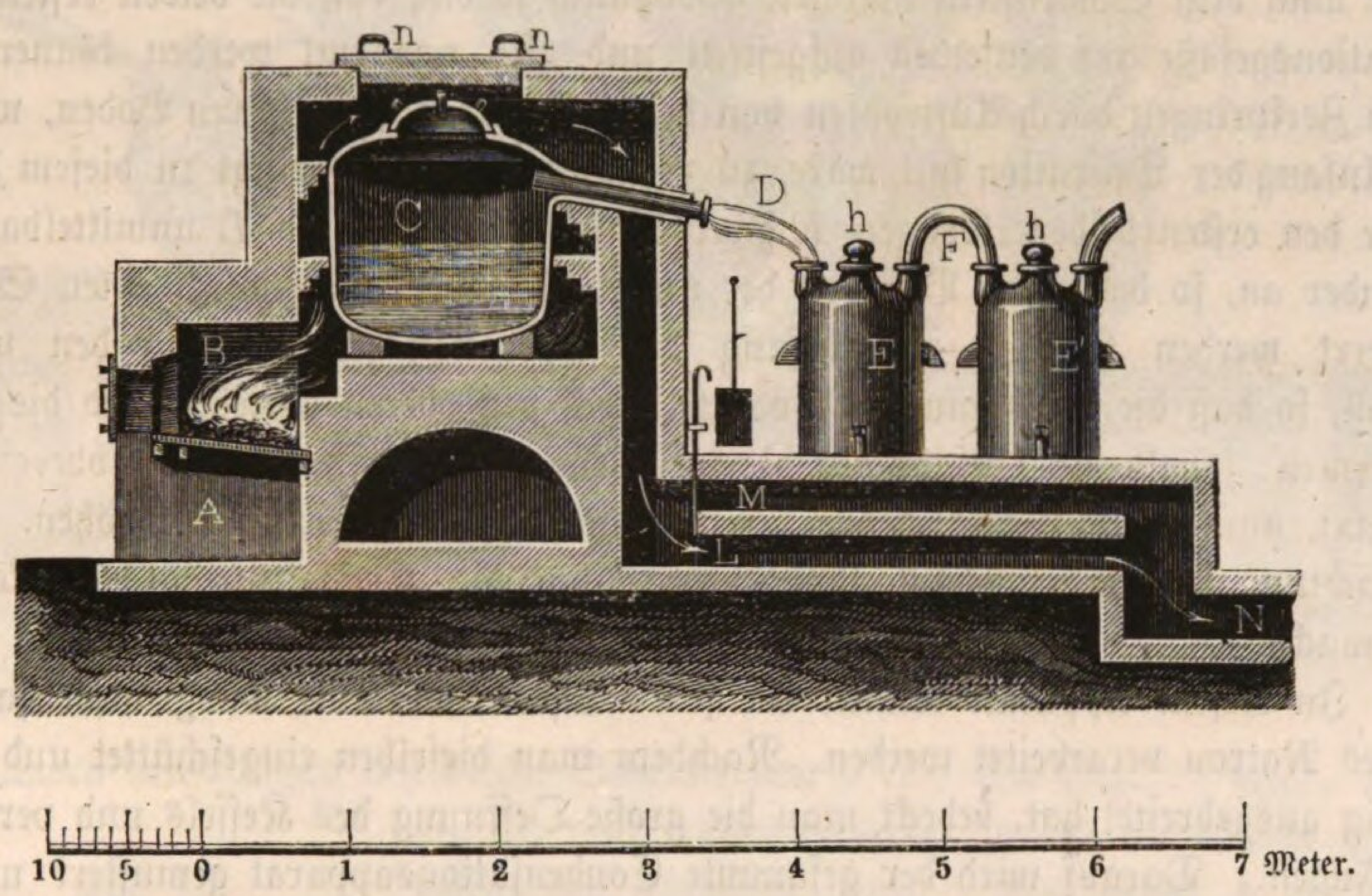
Der oben beschriebene Cylinderapparat hat den Fehler, daß die Scheiben, welche zur Schließung der Cylinder dienen, dem Feuer nicht ausgesetzt sind und deshalb rasch von der Säure angegriffen werden, wenn sie nicht durch eine Verkleidung aus gebranntem Thon geschützt sind. Außerdem findet dadurch Verlust

an Wärme, also an Brennmaterial statt. Man arbeitet deshalb in mehreren Fabriken seit einiger Zeit mit einem Kesselapparat, den wir jetzt beschreiben werden.

c. Die Darstellung der Salpetersäure aus Kesseln von Gusseisen.

Fig. 69 stellt einen Kesselapparat in $^1/_{100}$ der wirklichen Größe dar. *C* ist ein cylinderförmiger Kessel aus Gußeisen von 1,4 Meter Durchmesser, welcher oben

Fig. 69.



mit einer weiten zur Einbringung des Salpeters dienenden Oeffnung versehen ist. Dieselbe wird während der Operation mit einem Deckel geschlossen. Letzterer hat oben eine etwa 0,05 Meter weite, mit einem Stopfer aus Gußeisen oder gebranntem Thon verschließbare Oeffnung, in welche beim Eingießen der Schwefelsäure ein Trichter aus Blei gesteckt wird. Um die Fugen dicht zu machen, verstreicht man sie mit dem zur Lutirung der Cylinder dienenden Kitt oder mit einem Gemenge von plastischem Thon und Gyps. Weil das Gußeisen bei höherer Temperatur weniger von den Säuredämpfen angegriffen wird, setzt man den Kessel in solcher Weise in die Mauerung ein, daß er sammt seinem Deckel vollständig von der Flamme umspielt wird. In der Decke der Mauerung ist ebenfalls eine Oeffnung gerade über derjenigen des Kessels angebracht, welche größer als diese ist und während der Operation durch den Deckel *n* geschlossen wird. Letzterer ist hohl, aus Eisen gegossen und mit Asche gefüllt, um Verlust von Wärme möglichst zu vermeiden. Der Kessel wird vom Feuerherd *B* aus geheizt und die Flamme umkreist ihn in den an den Seiten sichtbaren Canälen. Die entwickelte Salpetersäure gelangt durch den Hals des Kessels in die Condensationsgefäße. Um diesen Hals gegen die zerstörende Wirkung der Säure zu schützen, wird ein aus gebranntem Thon gefertigtes Rohr in denselben eingeschoben und der Raum dazwischen mit Brei aus feinem plastischen Thon dicht ausgefüllt. Das Rohr ragt im In-

neren des Kessels 3 und außen 10 Centimeter aus dem Hals hervor. Sein äußeres Ende wird in die aus gebranntem Thon oder aus Glas gefertigte Allonge *D* eingesteckt, und diese mit dem ersten Condensationsgefäß verbunden.

Die Einrichtung desjenigen Theils des Apparates, welcher zur Aufnahme der Salpetersäure dient, weicht nicht wesentlich von der beim Cylinderapparat beschriebenen ab. Wir brauchen deshalb in Beziehung darauf nur zu erwähnen, daß die Zahl der Recipienten *E* im Verhältniß zur vergrößerten Production vermehrt werden muß.

Bei diesem Apparat richtet man den Canal, welcher die Verbrennungsproducte nach dem Schornstein abführt, gewöhnlich so ein, daß die beiden ersten Condensationsgefäße auf denselben aufgestellt und also erwärmt werden können, um deren Zerspringen durch Auftropfen von heißer Säure auf den leeren Boden, wenn er im Anfang der Operation kalt wäre, zu verhindern. Man bringt zu diesem Zwecke unter den ersten beiden Krügen *E* zwei Rauchcanäle *M* und *L* unmittelbar über einander an, so daß nach Belieben der untere oder der obere durch einen Schieber gesperrt werden kann. Zu Anfang der Operation schließt man den unteren Canal, so daß die Verbrennungsproducte durch den oberen abziehen und die Krüge erwärmen; sobald die Gefahr des Zerspringens beseitigt ist, wird der obere Canal gesperrt, um die Temperatur der Krüge nicht mehr als erforderlich zu erhöhen. Diese Einrichtung ist übrigens unnöthig, wenn man die Krüge niemals vollkommen leer macht.

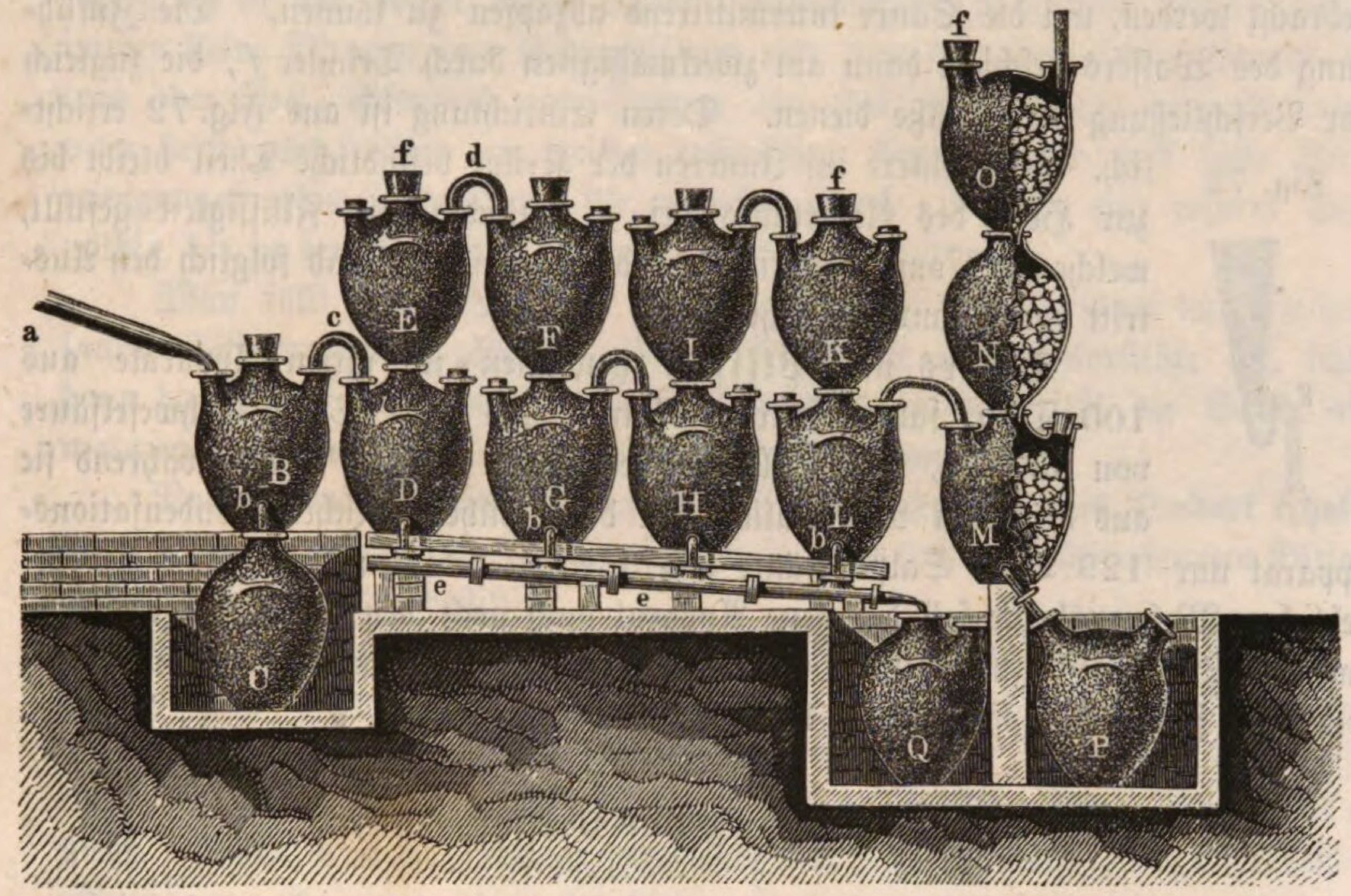
In diesem Apparate können bei jeder Operation 250 Kilogramm salpetersaures Natron verarbeitet werden. Nachdem man dieselben eingeschüttet und gleichmäßig ausgebreitet hat, bedeckt man die große Oeffnung des Kessels und verstreicht die Fugen. Darauf wird der gesammte Condensationsapparat gemustert und wo es nöthig ist, frisch lutirt. Alsdann gießt man die erforderliche Schwefelsäure mit Hülfe eines aus Blei gefertigten Trichters, welcher in die kleine Oeffnung des Deckels eingesteckt wird, in den Kessel, schließt diese Oeffnung und lutirt die Fuge. Darauf wird die Oeffnung in der Decke des Ofens ebenfalls geschlossen und dann Feuer angelegt. Für die Leitung des Feuers und die Beobachtung des Ganges der Operation gilt dasselbe, was wir oben bei der Beschreibung des Cylinderapparats gesagt haben. Die Zersetzung des Salpeters erfordert 14 bis 16 Stunden Zeit. Nachdem dieselbe vollendet und der Apparat genügend abgekühlt ist, werden die Deckel des Ofens und des Kessels entfernt. Dann theilt man die noch weiche Masse von schwefelsaurem Natron mit einem eisernen Instrument in vier Theile, welche sich beim Erkalten von der Wand des Kessels ablösen und dann leicht mit Hülfe von eisernen Zangen und Haken herauszunehmen sind. Nachdem dies geschehen, kann man eine neue Operation in der oben beschriebenen Weise beginnen.

Anstatt der oben beschriebenen Condensationsvorrichtungen wird in neuerer Zeit häufig ein von Devers und Plisson construirter Apparat gebraucht, bei welchem der Verlust geringer sein soll. Fig. 70 zeigt dessen Einrichtung.

Der erste Condensationskrug *B* steht, wie beim anderen Apparat, durch das Rohr *a* mit dem Zersetzungsgefäße in Verbindung. Die Säure, welche sich in *B* verdichtet, ist am stärksten, aber auch am meisten verunreinigt. Sie wird des-

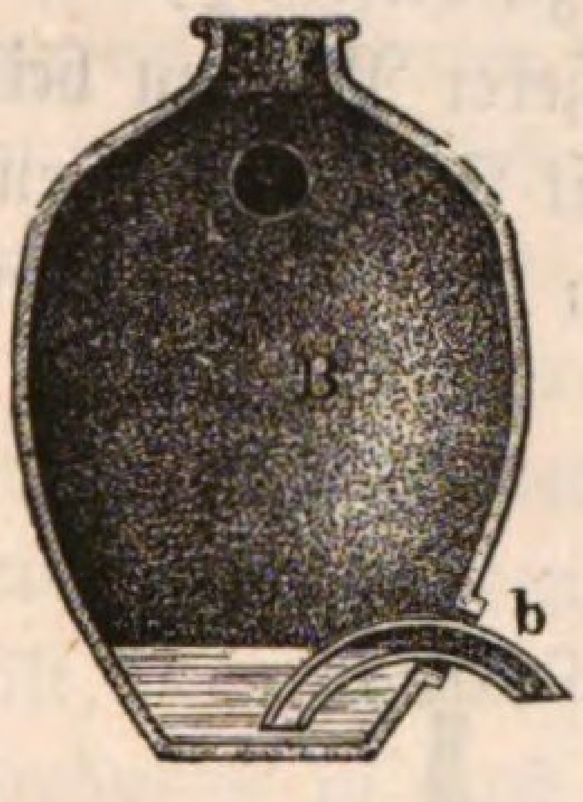
halb für sich allein gesammelt, indem man sie durch ein heberförmig gebogenes, dicht in den Krug *B* eingesetztes Rohr *b* in das Gefäß *C* ablaufen läßt. Der

Fig. 70.



im Innern des Kruges befindliche Schenkel von *b* ist, wie Fig. 71 zeigt, länger als der nach außen gehende, so daß die Säure niemals vollständig ablaufen kann. Das Rohr *b* bleibt vielmehr immer durch Flüssigkeit gesperrt, welche die Entweichung von Dämpfen verhindert. Die in *B* nicht condensirte Salpetersäure zieht durch das Verbindungsrohr *c* in den zweiten Krug *D* und aus diesem in den dritten *E* ab, welcher unten einen offenen Hals hat, mit dem er in *D* eingesteckt ist. Aus *E* gelangen die Dämpfe durch das Verbindungsrohr *d* nach *F* und aus *F* in das darunter stehende Gefäß *G*, um von da in derselben Weise durch *H*, *I*, *K* und *L* weiter zu ziehen. Aus *L* gehen die noch nicht condensirten Dämpfe in die Gefäße *M*, *N* und *O*. Diese sind mit Bimssteinstücken angefüllt, welche durch einfließendes Wasser feucht erhalten werden, um den letzten Rest der Salpetersäure zu verdichten und überdies einen Theil der Untersalpetersäure, die sich bei der Zersetzung gebildet hat, wieder in Salpetersäure umzuwandeln und zu gewinnen. Die aus diesen drei Gefäßen ablaufende schwache Säure sammelt man besonders im Krug *P*. Sie wird anstatt Wassers in die vorderen Krüge vorgeschlagen. Die in den oberen Gefäßen *E*, *F*, *I* und *K* condensirte Säure fließt fortwährend in die darunter stehenden Krüge *D*, *G*, *H*, *L* und aus diesen durch die kleinen Röhren *b* und das gemeinschaftliche Abflußrohr *e* in das Sammelgefäß *Q* ab.

Fig. 71.



Wenn man in dem beschriebenen Apparat schwache Salpetersäure darstellen und zu diesem Zwecke Wasser in die Condensationsgefäße vorschlagen will, so müssen anstatt der Abflußröhren *b* Hähne an den Krügen der unteren Reihe angebracht werden, um die Säure intermittirend abzapfen zu können. Die Zuführung des Wassers geschieht dann am zweckmäßigsten durch Trichter *f*, die zugleich zur Verschließung der Gefäße dienen. Deren Einrichtung ist aus Fig. 72 ersichtlich. Der untere im Inneren der Krüge befindliche Theil bleibt bis zur Höhe des Ueberlaufs bei *g* beständig mit Flüssigkeit gefüllt, welche die Communication mit der Atmosphäre und folglich den Austritt von Dämpfen verhindert.

Fig. 72.

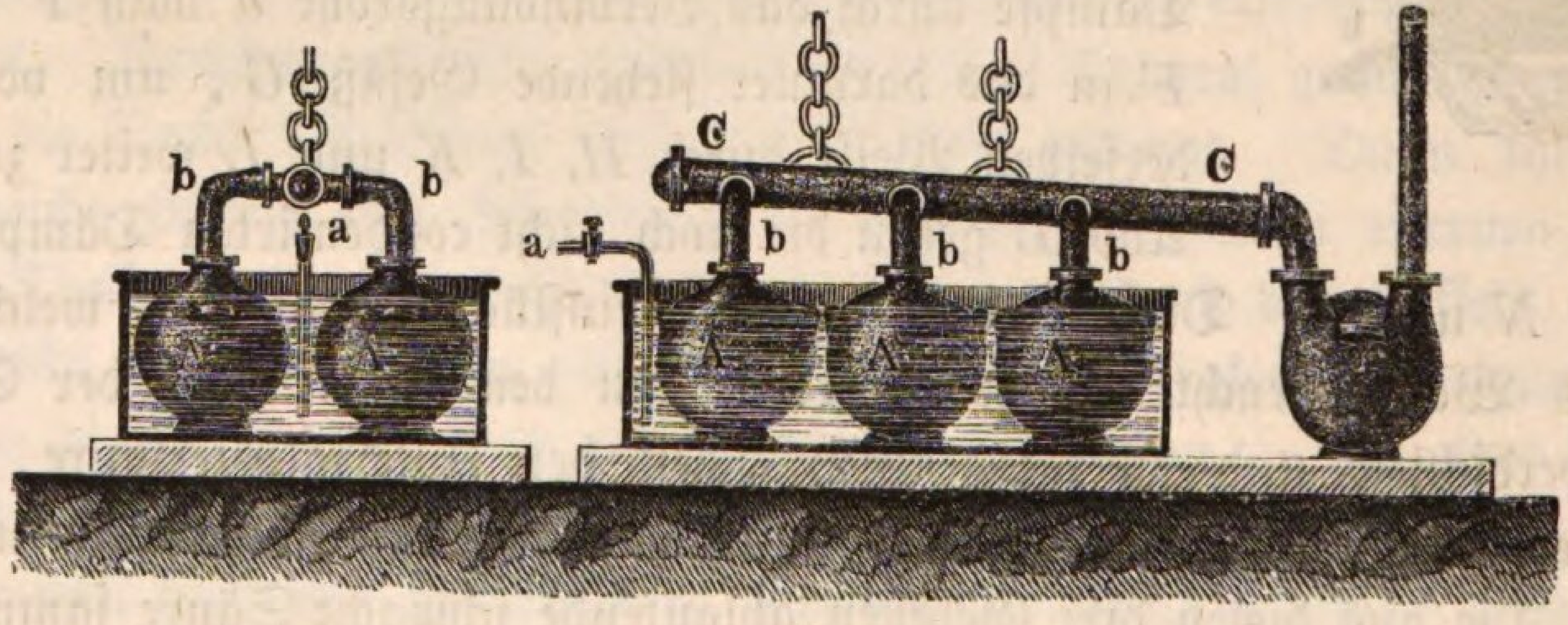


Devers und Plisson gewinnen in ihrem Apparate aus 100 Thln. salpetersaurem Natron und 100 Thln. Schwefelsäure von 53° Bé., 134 Thle. Salpetersäure von 36° Bé., während sie aus denselben Materialien mit dem früher üblichen Condensationsapparat nur 129 Thle. Salpetersäure von 36° Bé. bekamen. Außer dieser erheblichen Mehrausbeute soll der neue Apparat auch noch den Vortheil gewähren, daß Arbeit und Kitt zum Lutiren erspart werden und daß man weniger durch entweichende saure Dämpfe belästigt wird.

d. Die Reinigung der Salpetersäure.

Die gewöhnliche Salpetersäure enthält fast immer eine wechselnde, bei sorgfältiger Leitung der Operation sehr geringe Menge von Untersalpetersäure und ist dadurch mehr oder weniger gelblich oder rothgelb gefärbt. Sie kann durch Erwärmung bis auf 85° C. in kurzer Zeit von dieser Untersalpetersäure befreit und farblos erhalten werden. Kleine Quantitäten erhitzt man zu diesem Zwecke gewöhnlich in Glasretorten im Sandbad. Zur Bleichung größerer Mengen benutzt man besser Krüge aus gebranntem Thon, welche in einem mit Dampf erwärmten Wasserbade stehen. Diese Einrichtung ist durch die Figuren 73 und 74 dargestellt.

Fig. 73. Fig. 74.



Das Bleirohr *a* führt den Dampf ins Wasserbad, und durch die gläsernen oder thönernen Röhren *b* gelangt die entweichende Untersalpetersäure aus den Krügen *A* in das Hauptrohr *C*, welches sie nach Gefäßen abführt, in denen man sie mit Wasser zur Gewinnung von Salpetersäure zersetzt oder durch concentrirte

Schwefelsäure absorbiren läßt, um sie bei der Fabrikation von Schwefelsäure zu benutzen, worauf wir später zurückkommen werden.

Da der Salpeter häufig Chlorverbindungen enthält, so ist auch die Salpetersäure in der Regel durch Chlor verunreinigt. Außerdem enthält sie fast immer kleine Mengen von Schwefelsäure und zuweilen auch schwefelsaures Natron oder Kali, Eisenoxyd und Spuren von Jod, welches aus dem Natronsalpeter herstammt. Bei den meisten technischen Anwendungen sind diese Verunreinigungen ohne Bedeutung; für manche Zwecke ist aber eine reinere Säure nöthig, die in der Regel auf folgende Weise dargestellt wird.

Man fällt das Chlor aus der gewöhnlichen Salpetersäure durch salpetersaures Silberoxyd aus, gießt die geklärte Flüssigkeit vom Chlorsilber ab, schlägt dann die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt nieder, zieht die Säure abermals vom Niederschlag klar ab und destillirt sie dann über.

Nach anderen Angaben soll man auch ein genügend reines Product erhalten, wenn man die gewöhnliche Salpetersäure mit 1 bis 2 Proc. salpetersaurem Bleioxyd versetzt und dann überdestillirt.

Stieren hat mitgetheilt, daß er reine Salpetersäure durch Rectification der gewöhnlichen Säure über reinen Salpeter darstellt. Sobald die Säure kocht, werden Chlor, Jod und Untersalpetersäure ausgetrieben, und nach kurzer Zeit entsteht in der überdestillirenden Salpetersäure durch Silberlösung keine Trübung mehr. Dann wird die Vorlage gewechselt und bis auf einen geringen Rückstand abdestillirt. Stieren erhielt bei diesem Verfahren aus 170 Pfund roher, aus salpetersaurem Natron mittelst Cylindern dargestellter Salpetersäure von 40° Bé., 112 Pfund chemisch reine Salpetersäure von 41° Bé. und 80 Pfund unreine mit Wasser zu 36° Bé. gemischte Säure. Zur Heizung waren 150 Pfund Anthracit nöthig. Die Operation wurde in einem quadratischen Ofen vorgenommen, der vier mit Retorten versehene und durch ein gemeinschaftliches Feuer geheizte Kapellen enthielt. Jede Retorte war mit $42^1/_2$ Pfund roher, aus salpetersaurem Natron in Cylindern dargestellter Salpetersäure von 40° Bé. beschickt.

Nach Stieren kann man auch direct aus dem Salpeter eine genügend reine Salpetersäure durch fractionirte Destillation erhalten. Dabei ist aber Salpeter zu verwenden, welcher keine bedeutende Menge von Chlorverbindungen enthält, also am besten Kalisalpeter, weil andernfalls die Menge des chlorhaltigen Productes zu groß werden würde. Auch ist nach der Erfahrung von Stieren sogleich im Anfang der Operation starkes Feuer zu geben. Wenn dies geschah, so erhielt Stieren aus 34 Pfund Kalisalpeter nur 11 Pfund unreine Salpetersäure von 1,33 specif. Gew. und $28^1/_2$ Pfund reine Säure von 1,26 specif. Gew., während bei anfangs schwachem Feuer 18 bis 19 Pfund des Productes unrein waren.

Stieren wechselt bei dieser Operation die Vorlagen, sobald die überdestillirende Salpetersäure mit Silberlösung keine Trübung mehr giebt. Der Wechsel der Vorlagen läßt sich indessen durch Anwendung eines Hahnes aus gebranntem Thon oder Glas vermeiden, dessen Einrichtung durch die Figuren 75, 76 und 77 (a. f. S.) dargestellt ist. Derselbe wird zwischen die Allonge des Zersetzungsgefäßes und den zur Aufnahme der Salpetersäure bestimmten Condensationsapparat eingesetzt. Er hat zwei Ausflußöffnungen, von denen jede mit einer besonde-

ren Reihe von Condensationsgefäßen in Verbindung gebracht wird. Der Schlüssel des Hahnes ist, wie Fig. 77 zeigt, in solcher Weise durchbohrt, daß durch Drehung desselben die Ausflußöffnungen abwechselnd geöffnet und geschlossen werden können, so daß es leicht ist, die unreine Säure in die eine und die reine Säure in die andere Reihe der Condensationsgefäße zu leiten.

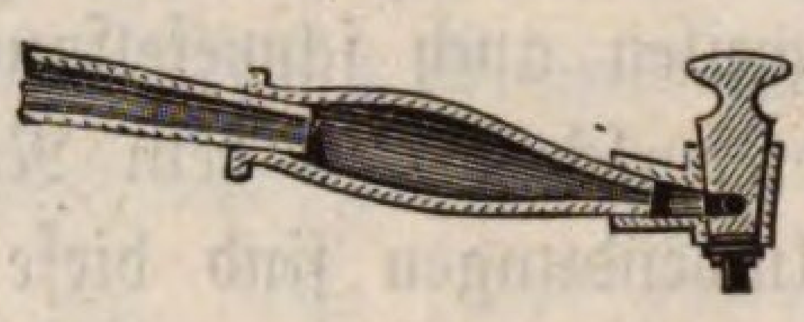


Fig. 75.



Fig. 76.



Fig. 77.

4. Verbrauch.

Die Salpetersäure wird in bedeutenden Mengen zur Fabrikation der Schwefelsäure verbraucht. Sie ist das vorzüglichste Auflösungsmittel für die Metalle und dient zur Derochage des Kupfers, der Bronzen und des Messings, zur Affinirung des Goldes und des Platins, zur Trennung des Goldes von abgenutzten vergoldeten Metallwaaren, zur Bereitung salpetersaurer Salze besonders des salpetersauren Silberoxyds (Höllensteins), Quecksilberoxyds und Bleioxyds, zur Darstellung des Zinnchlorids und des Quecksilberoxyds (rothen Präcipitats), zur Gewinnung der Oxalsäure, des Dextrins, der Pikrinsäure, der Schießbaumwolle, des Nitroglyzerins und verschiedener anderer Zündwaaren. Die Salpetersäure wird ferner in der Kupferstecherei zum Aetzen der Kupferplatten, sowie auch zum Aetzen in Stahl und Stein verwendet. Sie dient bei der Secretage der Haare für die Hutmacherei, bei der Druckerei von Wollenstoffen und Seidenzeugen zur Herstellung einer orangegelben Farbe, in der Färberei zur Bereitung der Eisenbeize und zur Darstellung von Nitrobenzol. Man gebraucht sie als Arzneimittel, zu Räucherungen in Krankenzimmern und zu Cauterisationen. Außerdem wird sie in den chemischen Laboratorien zu vielen Präparationen und Untersuchungen verwendet.

Mit Salzsäure gemengt bildet sie das sogenannte Königswasser, welches bei der Fabrikation von Platingeräthschaften in erheblicher Menge zur Auflösung dieses Metalles und außerdem zur Auflösung des Goldes und vieler anderen Körper, namentlich der Schwefelmetalle, in den chemischen Laboratorien verwendet wird.

Die Menge der Salpetersäure, welche überhaupt verbraucht wird, ist nicht bekannt. In Frankreich soll dieselbe nach Payen ungefähr 4 500 000 Kilogr. jährlich betragen.

5. Qualität.

Die aus den Apparaten und Materialien herstammenden Körper, durch welche die Salpetersäure verunreinigt sein kann, sind schon auf Seite 307 genannt

worden. Die gereinigte Salpetersäure muß frei von jenen Körpern sein. Sie darf also beim Verdampfen in einer Platinschale keinen Rückstand lassen und nach der Verdünnung mit Wasser beim Zusatz von Chlorbarium, welches Schwefelsäure niederschlägt, sowie beim Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd, welches Chlor ausfällt, keinen Niederschlag geben. Auch darf sie nicht auf Jod reagiren. Letzteres findet man, indem man die Säure mit kohlensaurem Natron sättigt, dann mit der Flüssigkeit ein Stöpselglas bis zur Hälfte anfüllt, darauf etwas Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure zusetzt und ein mit Stärkekleister bestrichenes Papier so mit dem Stöpsel einklemmt, daß es nahe über dem Niveau der Flüssigkeit hängt. Bei Gegenwart von Jod färbt sich der Kleister nach einiger Zeit blau.

Die Bestimmung des Säuregehalts oder der „Stärke“ der Salpetersäure kann für technische Zwecke durch acidimetrische Prüfung oder durch Beobachtung des specifischen Gewichts mit Benutzung der bereits auf Seite 284 u. f. mitgetheilten Tabellen, welche den entsprechenden Säuregehalt anzeigen, ausgeführt werden. Für das erste dieser Verfahren gilt die Voraussetzung, daß die zu prüfende Salpetersäure frei von fremden sauren Bestandtheilen sei, welche dabei mit bestimmt werden würden; bei der zweiten Methode haben überhaupt alle fremden Körper, welche in der Säure gelöst sind, Einfluß auf das Resultat. Die Prüfung auf Reinheit der Säure muß deshalb in allen Fällen vorangehen. Die Verunreinigungen der Salpetersäure sind indessen fast immer von so geringem quantitativen Belang, daß sie unberücksichtigt bleiben können, wenn sie nicht in besonderen Fällen qualitativ nachtheilig wirken.

Die Principien, auf welchen die Acidimetrie beruht, sind dieselben, welche die Grundlage der Alkalimetrie bilden; sie wurden bereits ausführlich besprochen, so daß wir nicht darauf zurückzukommen brauchen. Bei der Ausführung der acidimetrischen Prüfung verfährt man auf folgende Weise:

Die gewogene oder gemessene Säure wird in ein Becherglas gebracht und mit einigen Tropfen Lackmustinctur gefärbt. Dann gießt man aus einer Bürette, unter Umrühren mit einem Glasstabe, so lange Normalalkali in kleinen Portionen hinzu, bis sich die rothe Farbe des Lackmus in eine blaue umwandelt. Es ist zweckmäßig, das Glas mit der Säure auf weiße Unterlage und neben dasselbe ein zweites Glas mit destillirtem Wasser zu stellen, welches von gleich viel Lackmustinctur blau gefärbt ist, um durch Vergleichung der Farben den genauen Sättigungspunkt leichter zu erkennen. Wenn man den Gehalt der Säure unmittelbar durch die gefundenen Grade in Procenten ausgedrückt haben will, so wägt man eine Menge davon ab, die als reine Säure das Aequivalent von 100 Graden der Normalalkalilösung bilden würde. Bei Anwendung einer Normalalkalilösung, von welcher je 100 C.-C. oder Grade $^1/_{10}$ Aeq. in Grammen ausgedrückt enthalten, muß man also, um den Gehalt an wasserfreier Salpetersäure in Procenten zu finden, eine Menge von 5,4 Gramm der zu prüfenden Säure nehmen, weil das Aequivalentgewicht der wasserfreien Salpetersäure 54 beträgt. Will man dagegen den Procentgehalt an Salpetersäuremonohydrat erfahren, so hat man 6,3 Gramm zur Probe zu verwenden.

In der Technik wird die Gehaltsbestimmung der Salpetersäure fast immer

durch Beobachtung des specifischen Gewichts vorgenommen, weil dieses Verfahren viel einfacher ist als die acidimetrische Prüfung. Man findet das specifische Gewicht leicht mit einem Aräometer, für dessen Scala die entsprechenden specifischen Gewichte empirisch ermittelt und in Tabellen zusammengestellt sind. In den technischen Etablissements gebraucht man am häufigsten die Aräometer von Baumé und von Beck, für welche wir folgende Tabelle aus Dr. Robert Hoffmann's „Sammlung aller wichtigen Tabellen u. s. w.“ (S. 148 und 149) mittheilen.

Grade	Baumé Specif. Gew.	Beck Specif. Gew.	Grade	Baumé Specif. Gew.	Beck Specif. Gew.
0	1,0000	1,0000	37	1,3421	1,2782
1	1,0069	1,0059	38	1,3546	1,2879
2	1,0139	1,0119	39	1,3674	1,2977
3	1,0211	1,0180	40	1,3804	1,3077
4	1,0283	1,0241	41	1,3937	1,3178
5	1,0356	1,0303	42	1,4072	1,3281
6	1,0431	1,0366	43	1,4210	1,3386
7	1,0506	1,0429	44	1,4350	1,3492
8	1,0583	1,0494	45	1,4493	1,3600
9	1,0661	1,0559	46	1,4640	1,3710
10	1,0740	1,0625	47	1,4789	1,3821
11	1,0820	1,0692	48	1,4941	1,3934
12	1,0901	1,0759	49	1,5097	1,4050
13	1,0983	1,0828	50	1,5255	1,4167
14	1,1067	1,0897	51	1,5417	1,4286
15	1,1152	1,0968	52	1,5583	1,4407
16	1,1239	1,1039	53	1,5752	1,4530
17	1,1326	1,1111	54	1,5925	1,4655
18	1,1415	1,1184	55	1,6101	1,4783
19	1,1506	1,1258	56	1,6282	1,4912
20	1,1598	1,1333	57	1,6467	1,5044
21	1,1691	1,1409	58	1,6656	1,5179
22	1,1786	1,1486	59	1,6849	1,5315
23	1,1883	1,1565	60	1,7047	1,5454
24	1,1981	1,1644	61	1,7250	1,5596
25	1,2080	1,1724	62	1,7457	1,5741
26	1,2182	1,1806	63	1,7669	1,5888
27	1,2285	1,1888	64	1,7888	1,6038
28	1,2390	1,1972	65	1.8111	1,6190
29	1,2497	1,2057	66	1,8340	1,6346
30	1,2605	1,2143	67	1,8574	1,6505
31	1,2716	1,2230	68	1,8815	1,6667
32	1,2828	1,2319	69	1,9062	1,6832
33	1,2943	1,2409	70	1,9316	1,7000
34	1,3059	1,2500	71	1,9577	1,7172
35	1,3177	1,2593	72	1,9844	1,7347
36	1,3298	1,2687	73	2,0119	1,7526

Vor Kurzem hat J. Kolb folgende Tabelle publicirt, welche für die Grade des Aräometers von Baumé die entsprechenden specifischen Gewichte und zugleich den Gehalt der Salpetersäure bei den Temperaturen von 0° und von 15° C. angiebt.

Grade nach Baumé	Dichte	100 Theile enthalten bei 0°		100 Theile enthalten bei 15° C.	
		NO_5, HO	NO_5	NO_5, HO	NO_5
0	1,000	0,0	0,0	0,2	0,1
1	1,007	1,1	0,9	1,5	1,3
2	1,014	2,2	1,9	2,6	2,2
3	1,022	3,4	2,9	4,0	3,4
4	1,029	4,5	3,9	5,1	4,4
5	1,036	5,5	4,7	6,3	5,4
6	1,044	6,7	5,7	7,6	6,5
7	1,052	8,0	6,9	9,0	7,7
8	1,060	9,2	7,9	10,2	8,7
9	1,067	10,2	8,7	11,4	9,8
10	1,075	11,4	9,8	12,7	10,9
11	1,083	12,6	10,8	14,0	12,0
12	1,091	13,8	11,8	15,3	13,1
13	1,100	15,2	13,0	16,8	14,4
14	1,108	16,4	14,0	18,0	15,4
15	1,116	17,6	15,1	19,4	16,6
16	1,125	18,9	16,2	20,8	17,8
17	1,134	20,2	17,3	22,2	19,0
18	1,143	21,6	18,5	23,6	20,2
19	1,152	22,9	19,6	24,9	21,3
20	1,161	24,2	20,7	26,3	22,5
21	1,171	25,7	22,0	27,8	23,8
22	1,180	27,0	23,1	29,2	25,0
23	1,190	28,5	24,4	30,7	26,3
24	1,199	29,8	25,5	32,1	27,5
25	1,210	31,4	26,9	33,8	28,9
26	1,221	33,1	28,4	35,5	30,4
27	1,231	34,6	29,7	37,0	31,7
28	1,242	36,2	31,0	38,6	33,1
29	1,252	37,7	32,3	40,2	34,5
30	1,261	39,1	33,5	41,5	35,6
31	1,275	41,1	35,2	43,5	37,3

Grade nach Baumé	Dichte	100 Theile enthalten bei 0°		100 Thle. enthalten bei 15° C.	
		NO_5, HO	NO_5	NO_5, HO	NO_5
32	1,286	42,6	36,5	45,0	38,6
33	1,298	44,4	38,0	47,1	40,4
34	1,309	46,1	39,5	48,6	41,7
35	1,321	48,0	41,1	50,7	43,5
36	1,334	50,0	42,9	52,9	45,3
37	1,346	51,9	44,5	55,0	47,1
38	1,359	54,0	46,3	57,3	49,1
39	1,372	56,2	48,2	59,6	51,1
40	1,384	58,4	50,0	61,7	52,9
41	1,398	60,8	52,1	64,5	55,3
42	1,412	63,2	54,2	67,5	57,9
43	1,426	66,2	56,7	70,6	60,5
44	1,440	69,0	59,1	74,4	63,8
45	1,454	72,2	61,9	78,4	67,2
46	1,470	76,1	65,2	83,0	71,1
47	1,485	80,2	68,7	87,1	74,7
48	1,501	84,5	72,4	92,6	79,4
49	1,516	88,4	75,8	96,0	82,3
49,5	1,524	90,5	77,6	98,0	84,0
49,9	1,530	92,2	79,0	100,0	85,71
50,0	1,532	92,7	79,5		
50,5	1,541	95,0	81,4		
51,0	1,549	97,3	83,4		
51,5	1,559	100,0	85,71		

Tabelle I.

Ordnungsnummer		1	2	3
Analytiker		Th. Way		
Pflanzen oder Pflanzentheile	Familie			
	Art	Pisum sativu Gemeine Erbs		
		von Kreideboden		von Thonbod
		Körner	Stroh	Körner
Kali		44,02	3,87	41,50
Natron		—	1,86	5,02
Kalkerde		6,97	46,92	4,55
Talkerde		6,66	8,36	6,96
Thonerde		—	—	—
Eisenoxyd		0,25	1,14	Spur
Manganoxyd		—	—	—
Schwefelsäure		4,70	1,85	5,85
Chlor		—	—	—
Kieselerde		1,76	2,53	0,84
Kohlensäure		3,18	30,33	2,12
Phosphorsäure		24,20	1,31	28,85
Phosphorsaures Eisenoxyd		—	—	—
Chlorkalium		—	—	—
Chlornatrium		8,23	1,76	4,30
Kohle		—	—	—
Sand		—	—	—
Summe		99,97	99,93	99,99
Aschenprocente:				
der trocknen Substanz		2,93	8,92	2,68
der frischen Substanz		1,97	7,52	2,25
Feuchtigkeit in 100 Theilen lufttrockner Substanz		—	—	—
Schwefel in 1000 Theilen trockner Substanz		—	—	—
Bemerkungen		—	—	

Tabelle II.

Ordnungsnummer		34	35
Analytiker		Th. Way u. Ogston	
Pflanzen oder Pflanzentheile	Familie	Umbelliferae	
	Art	Daucus Carota Gelbe Rübe	
		von armem Sandboden	
		Rübe	Blätter
Kali		43,73	17,10
Natron		12,11	4,85
Kalkerde		5,64	24,04
Talkerde		2,29	0,89
Thonerde		—	—
Eisenoxyd		0,51	3,43
Manganoxyd		—	—
Schwefelsäure		4,26	5,08
Chlor		—	—
Kieselerde		1,11	11,61
Kohlensäure		18,00	23,15
Phosphorsäure		12,31	6,21
Phosphorsaures Eisenoxyd		—	—
Chlorkalium		—	—
Chlornatrium		Spur	3,62
Kohle		—	—
Sand		—	—
Wasser und Verlust		—	—
Summe		99,96	99,98
Aschenprocente:			
der trocknen Substanz		5,44	10,95
der frischen Substanz		0,47	2,19
Feuchtigkeit in 100 Theilen lufttrockner Substanz		86,40	80,00
Schwefel in 1000 Theilen frischer Substanz		—	0,88
Bemerkungen		—	—

Tabelle III.

Ordnungsnummer		66	67	84
Analytiker		E. Baudrimont		olff
Pflanzen oder Pflanzentheile	Familie	Najadeae		
	Art	Zostera marina Gemeine Wasserriemen. Seegras	Dact m Kn	ereale en
			in Blüthe	von roggen
Kali		2,06	29,52	21,30
Natron		—	—	—
Kalkerde		29,48	5,82	8,77
Talkerde		1,54	2,22	2,62
Thonerde		0,26	—	—
Eisenoxyd		1,79	0,59	—
Manganoxyd		—	—	—
Schwefelsäure		2,97	3,52	2,61
Chlor		—	—	—
Kieselerde		24,20	26,65	43,48
Kohlensäure		2,37	2,09	14,92
Phosphorsäure		4,37	8,60	6,30
Phosphorsaures Eisenoxyd		—	—	—
Chlorkalium		4,21	17,86	—
Chlornatrium		20,41	3,09	—
Jodnatrium		—	—	—
Jodkalium		0,83	—	—
Kohle		3,10	—	—
Summe		97,59	99,96	100,00
Aschenprocente:				
der trocknen Substanz		23,28	5,31	5,81
der frischen Substanz		—	1,59	—
Feuchtigkeit in 100 Theilen lufttrockner Substanz		—	70,00	—
Schwefel in 1000 Theilen trockner Substanz		—	2,37	—
Bemerkungen		Enthält Spuren von Brom.	—	—

Zur gefälligen Beachtung.

In Folge des Ueberganges der Bearbeitung des ursprünglich von Herrn Dr. Schwarzenberg übernommenen Theiles des Bolley'schen Werkes, welcher „die Technologie der chemischen Producte, die durch den Großbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden", umfaßt, in die Hände des Herrn Professors Dr. Lunge, ist es nothwendig geworden, daß die in Bolley's Technologie, Lieferung 17 (Band II. 1. 2.) enthaltenen Seiten 311 bis 448 entfernt werden, und dafür das hier beifolgende Cartonblatt nebst Inhalt eingefügt wird. Letzterer ist beim Binden hinter der Vorrede in der ersten Lieferung einzuhängen.

Die Ergänzung und Fortsetzung der Arbeit von Schwarzenberg erfolgt in der beifolgenden Lieferung.

Vor Kurzem hat J. Kolb folgende Tabelle publicirt, welche für die Grade des Aräometers von Baumé die entsprechenden specifischen Gewichte und zugleich den Gehalt der Salpetersäure bei den Temperaturen von 0° und von 15° C. angiebt.

Grade nach Baumé	Dichte	100 Theile enthalten bei 0°		100 Theile enthalten bei 15° C.	
		NO_5,HO	NO_5	NO_5,HO	NO_5
0	1,000	0,0	0,0	0,2	0,1
1	1,007	1,1	0,9	1,5	1,3
2	1,014	2,2	1,9	2,6	2,2
3	1,022	3,4	2,9	4,0	3,4
4	1,029	4,5	3,9	5,1	4,4
5	1,036	5,5	4,7	6,3	5,4
6	1,044	6,7	5,7	7,6	6,5
7	1,052	8,0	6,9	9,0	7,7
8	1,060	9,2	7,9	10,2	8,7
9	1,067	10,2	8,7	11,4	9,8
10	1,075	11,4	9,8	12,7	10,9
11	1,083	12,6	10,8	14,0	12,0
12	1,091	13,8	11,8	15,3	13,1
13	1,100	15,2	13,0	16,8	14,4
14	1,108	16,4	14,0	18,0	15,4
15	1,116	17,6	15,1	19,4	16,6
16	1,125	18,9	16,2	20,8	17,8
17	1,134	20,2	17,3	22,2	19,0
18	1,143	21,6	18,5	23,6	20,2
19	1,152	22,9	19,6	24,9	21,3
20	1,161	24,2	20,7	26,3	22,5
21	1,171	25,7	22,0	27,8	23,8
22	1,180	27,0	23,1	29,2	25,0
23	1,190	28,5	24,4	30,7	26,3
24	1,199	29,8	25,5	32,1	27,5
25	1,210	31,4	26,9	33,8	28,9
26	1,221	33,1	28,4	35,5	30,4
27	1,231	34,6	29,7	37,0	31,7
28	1,242	36,2	31,0	38,6	33,1
29	1,252	37,7	32,3	40,2	34,5
30	1,261	39,1	33,5	41,5	35,6
31	1,275	41,1	35,2	3,5	37,3

Grade nach Baumé	Dichte	100 Theile enthalten bei 0°		100 Thle. enthalten bei 15° C.	
		NO_5, HO	NO_5	NO_5, HO	NO_5
32	1,286	42,6	36,5	45,0	38,6
33	1,298	44,4	38,0	47,1	40,4
34	1,309	46,1	39,5	48,6	41,7
35	1,321	48,0	41,1	50,7	43,5
36	1,334	50,0	42,9	52,9	45,3
37	1,346	51,9	44,5	55,0	47,1
38	1,359	54,0	46,3	57,3	49,1
39	1,372	56,2	48,2	59,6	51,1
40	1,384	58,4	50,0	61,7	52,9
41	1,398	60,8	52,1	64,5	55,3
42	1,412	63,2	54,2	67,5	57,9
43	1,426	66,2	56,7	70,6	60,5
44	1,440	69,0	59,1	74,4	63,8
45	1,454	72,2	61,9	78,4	67,2
46	1,470	76,1	65,2	83,0	71,1
47	1,485	80,2	68,7	87,1	74,7
48	1,501	84,5	72,4	92,6	79,4
49	1,516	88,4	75,8	96,0	82,3
49,5	1,524	90,5	77,6	98,0	84,0
49,9	1,530	92,2	79,0	100,0	85,71
50,0	1,532	92,7	79,5		
50,5	1,541	95,0	81,4		
51,0	1,549	97,3	83,4		
51,5	1,559	100,0	85,71		

II. Die Schwefelsäure.

1. Chemische Constitution.

Die Schwefelsäure besteht aus:

1 Aeq. Schwefel	. . . .	S	$= 16$ und
3 „ Sauerstoff	. . .	$3\,O$	$= 24$
1 Aeq. Schwefelsäure		SO_3	$= 40$

Sie enthält also in 100 Theilen 40 Theile Schwefel und 60 Theile Sauerstoff.

Die Schwefelsäure bildet mehrere Hydrate, deren Zusammensetzung wir folgen lassen.

Das Subhydrat besteht aus:

1 Aeq. Wasser	HO	= 9	und
2 „ Schwefelsäure	$2\,SO_3$	= 80	
1 Aeq. Schwefelsäuresubhydrat	$HO, 2\,SO_3$	= 89	

Es enthält also in 100 Theilen:

10,11 Thle. Wasser und
89,89 „ Schwefelsäure.

Das einfache Hydrat (Monohydrat) besteht aus:

1 Aeq. Wasser	HO	= 9	und
1 „ Schwefelsäure	SO_3	= 40	
1 Aeq. Schwefelsäuremonohydrat	HO, SO_3	= 49	

Es enthält also in 100 Theilen:

18,37 Thle. Wasser und
81,63 „ Schwefelsäure.

Das anderthalbfache Hydrat (Sesquihydrat) besteht aus:

3 Aeq. Wasser	$3\,HO$	= 27	und
2 „ Schwefelsäure	$2\,SO_3$	= 80	
1 Aeq. Schwefelsäuresesquihydrat	$3\,HO, 2\,SO_3$	= 107	

Es enthält also in 100 Theilen:

25,23 Thle. Wasser und
74,77 „ Schwefelsäure,
oder: 8,41 Thle. Wasser und
91,59 „ Schwefelsäuremonohydrat.

Das zweifache Hydrat (Dihydrat) besteht aus:

2 Aeq. Wasser	$2\,HO$	= 18	und
1 „ Schwefelsäure	SO_3	= 40	
1 Aeq. Schwefelsäuredihydrat	$2\,HO, SO_3$	= 58	

Es enthält also in 100 Theilen:

31,03 Thle. Wasser und
68,97 „ Schwefelsäure,
oder: 15,52 Thle. Wasser und
84,48 „ Schwefelsäuremonohydrat.

Das dreifache Hydrat besteht aus:

3 Aeq. Wasser	$3\,HO$	= 27	und
1 „ Schwefelsäure	SO_3	= 40	
1 Aeq. dreifaches Schwefelsäurehydrat	$3\,HO, SO_3$	= 67	

Es enthält also in 100 Theilen:

40,30 Thle. Wasser und
59,70 „ Schwefelsäure,

oder: 26,87 Thle. Wasser und
73,13 „ Schwefelsäuremonohydrat.

Das vierfache Hydrat besteht aus:

4 Aeq. Wasser	$4\,HO = 36$	und
1 „ Schwefelsäure	$SO_3 = 40$	
1 Aeq. vierfaches Schwefelsäurehydrat .	$4\,HO, SO_3 = 76$	

Es enthält also in 100 Theilen:

47,37 Thle. Wasser und
52,63 „ Schwefelsäure,

oder: 35,53 Thle. Wasser und
64,47 „ Schwefelsäuremonohydrat.

Die wasserfreie Schwefelsäure wird nicht im Großen bereitet. Die im Handel vorkommenden Sorten von Schwefelsäure sind entweder Lösungen veränderlicher Mengen von wasserfreier Säure oder von Subhydrat in Monohydrat und werden dann Nordhäuser Schwefelsäure, Vitriolöl oder rauchende Schwefelsäure genannt, oder sie bestehen aus Schwefelsäuremonohydrat und einer veränderlichen Quantität von Wasser oder höherem Hydrat und werden dann englische Schwefelsäure genannt.

In rauchender Schwefelsäure von 1,854 specif. Gew. fand Wittstein 10,7 Proc. ihres Gewichts wasserfreie Säure und 89,3 Proc. Monohydrat. Die im Handel vorkommende concentrirte englische Schwefelsäure enthält in der Regel 92 bis 93 Proc. Monohydrat und 8 oder 7 Proc. Wasser; sie ist also nur unbedeutend reicher an Säure als das Sesquihydrat.

2. Eigenschaften.

Die wasserfreie Schwefelsäure ist eine starre, zähe, krystallinische, faserige, dem Asbest ähnliche Masse, welche sich zwischen den Fingern kneten läßt. Ihr specifisches Gewicht ist 1,97 bei 20° C. Sie ist farblos und erscheint in Folge ihres Aggregatzustandes gewöhnlich weiß. Sie ist geruchlos und brennt auf der Zunge, indem sie die feuchte Haut zerstört. Nach Payen ist sie dimorph und der Schmelzpunkt der einen Modification liegt bei + 18°, derjenige der anderen bei + 100° C. Nach anderen Beobachtern schmilzt die wasserfreie Schwefelsäure bei + 25° C. und siedet bei + 35° C. einen farblosen Dampf bildend, der mit feuchter Luft weiße Nebel hervorbringt, weil er sich mit Wasser in Schwefelsäurehydrat verwandelt. Aus diesem Grunde raucht die wasserfreie Schwefelsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Luft und zerfließt darin sehr rasch. In starker Rothglühhitze zersetzt sich ihr Dampf in schweflige Säure und Sauerstoff.

Das Subhydrat der Schwefelsäure ist wenig bekannt. Nach Mitscherlich kann man es durch Abkühlung von rauchender Schwefelsäure bis unter 0° in Krystallen erhalten. Es zerfällt bei gelinder Erwärmung in wasserfreie Schwefelsäure, welche abdampft, und in Schwefelsäuremonohydrat. Es raucht an feuchter Luft.

Das Schwefelsäuremonohydrat ist dickflüssig und hat 1,8426 specif. Gew. bei 15° C. Nach Payen liegt sein Schmelzpunkt bei + 10,5° C. Es ist farblos und geruchlos. Es brennt auf der Haut, indem es dieselbe zerstört. Bei gewöhnlicher Temperatur raucht es nicht an der Luft. Nach Jacquelin erstarrt es bei 0° in offenen Gefäßen, wenn man es umrührt, während es in zugeschmolzenen Glasröhren selbst bei — 40° noch nicht fest wird. Es siedet nach Jacquelin bei 310° C. und nach Dalton bei 326° C. Dabei zerfällt es nicht, destillirt vielmehr unverändert über.

Das Sesquihydrat der Schwefelsäure unterscheidet sich vom Monohydrat nur durch sein geringeres specifisches Gewicht, welches bei 15° C. 1,83 beträgt, sowie durch sein Verhalten bei Veränderungen der Temperatur. Es siedet bei ungefähr 265° C. und zerlegt sich dabei in Säure mit größerem Wassergehalt, welche sich in Gestalt weißer Dämpfe verflüchtigt, und in Säure mit geringerem Wassergehalt. Bei fortdauernder Erhitzung wird die Säure unter beständiger Erhöhung ihres Siedepunktes immer stärker, bis sie endlich, sobald der Siedepunkt auf 326° C. gestiegen, vollständig in Monohydrat mit constantem Siedepunkt verwandelt ist, welches dann unverändert überdestillirt.

Die Schwefelsäurehydrate mit größerem Wassergehalt verhalten sich beim Erhitzen ebenso wie das Sesquihydrat. Das zweifache Hydrat bildet eine Flüssigkeit von 1,78 specif. Gew. bei 15° C., welche weniger dickflüssig ist als die beiden vorhergehenden Hydrate. Es ist farblos und geruchlos, wie diese. Es siedet bei 224° C. Wenn es unter + 8° C. abgekühlt wird, so erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Aus englischer Schwefelsäure, welche etwas mehr Wasser als das Monohydrat enthält, krystallisirt bei der Abkühlung bis auf einige Grad unter den Gefrierpunkt des Wassers Dihydrat in großen rhombischen Prismen heraus, während Monohydrat als Mutterlauge zurückbleibt.

Die Schwefelsäurehydrate, welche mehr Wasser als das Dihydrat enthalten, erstarren selbst bei — 20° C. noch nicht.

Das dreifache Schwefelsäurehydrat hat bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 1,65 und siedet bei ungefähr 170° C.

Das vierfache Schwefelsäurehydrat hat bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 1,55.

Die Eigenschaften der im Handel vorkommenden Sorten von Schwefelsäure ergeben sich, dem Vorstehenden gemäß, aus ihrem Wassergehalt. Das Nordhäuser Vitriolöl ist eine ölartig dickflüssige, gewöhnlich durch organische Substanzen bräunlich gefärbte Flüssigkeit von 1,85 bis 1,90 specif. Gew., aus der bei gelindem Erwärmen und selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur wasserfreie Schwefelsäure unter Zurücklassung von Monohydrat verdampft und die daher an feuchter Luft

raucht. Beim Erkalten derselben bis unter 0° scheiden sich, wie schon oben bemerkt wurde, Krystalle von Schwefelsäuresubhydrat aus.

Die concentrirte englische Schwefelsäure ist in der Regel farblos, hat 1,831 bis 1,834 specif. Gew. oder 66° Bé. und verhält sich ebenso wie das Schwefelsäuresesquihydrat.

Für die Werthbestimmung der Schwefelsäure und bei technischen Operationen ist es von Wichtigkeit, deren Gehalt an Säure und Wasser durch Bestimmung ihres specifischen Gewichts mit Hülfe eines Aräometers ohne chemische Untersuchung ermitteln zu können. Die folgende zu diesem Zwecke dienende Tabelle über den Säuregehalt der Schwefelsäure bei verschiedenen specifischen Gewichten hat Bineau für die Temperatur von 0° C. mitgetheilt und Otto für die Temperatur von 15° C. umgerechnet.

Gehalt an Säurehydrat.	Specif. Gew.	Gehalt an wasserfreier Säure.	Gehalt an Säurehydrat.	Specif. Gew.	Gehalt an wasserfreier Säure.
100	1,8426	81,63	50	1,398	40,81
99	1,842	80,81	49	1,3886	40,00
98	1,8406	80,00	48	1,379	39,18
97	1,840	79,18	47	1,370	38,36
96	1,8384	78,36	46	1,361	37,55
95	1,8376	77,55	45	1,351	36,73
94	1,8356	76,73	44	1,342	35,82
93	1,834	75.91	43	1,333	35,10
92	1,831	75,10	42	1,324	34,28
91	1,827	74,28	41	1,315	33,47
90	1,822	73,47	40	1,306	32,65
89	1,816	72,65	39	1,2976	31,83
88	1,809	71,83	38	1,289	31,02
87	1,802	71,02	37	1,281	30,20
86	1,794	70,10	36	1,272	29,38
85	1,786	69,38	35	1,264	28,57
84	1,777	68,57	34	1,256	27,75
83	1,767	67,75	33	1,2476	26,94
82	1,756	66,94	32	1,239	26,12
81	1,745	66,12	31	1,231	25,30
80	1,734	65,30	30	1,223	24,49
79	1,722	64,48	29	1,215	23,67
78	1,710	63,67	28	1,2066	22,85
77	1,698	62,85	27	1,198	22,03
76	1,686	62,04	26	1,190	21,22
75	1,675	61,22	25	1,182	20,40
74	1,663	60,40	24	1,174	19,58
73	1,651	59,59	23	1,167	18,77
72	1,639	58,77	22	1,159	17,95
71	1,627	57,95	21	1,1516	17,14
70	1,615	57,14	20	1,144	16,32
69	1 604	56,32	19	1,136	15,51
68	1,592	55,59	18	1,129	14,69
67	1,580	54,69	17	1,121	13,87
66	1,578	53,87	16	1,1136	13,06
65	1,557	53,05	15	1,106	12,24
64	1,545	52,24	14	1,098	11,42
63	1,534	51,42	13	1,091	10,61
62	1,523	50,61	12	1,083	9,79
61	1,512	49,79	11	1,0756	8,98
60	1,501	48,98	10	1,068	8,16
59	1,490	48,16	9	1,061	7,34
58	1,480	47,34	8	1,0536	6,53
57	1,469	46,53	7	1,0464	5,71
56	1,4586	45,71	6	1,039	4,89
55	1,448	44,89	5	1,032	4,08
54	1,438	44,07	4	1,0256	3,26
53	1,428	43,26	3	1,019	2,445
52	1,418	42,45	2	1,013	1,63
51	1,408	41,63	1	1,0064	0,816

Bei der Umrechnung der Tabelle auf die Temperatur von 15° C. wurden die folgenden Beobachtungen zu Grunde gelegt:

Beim Erwärmen um 10° C. vermindert

Schwefelsäure, welche bei 0° C. 1,04 specif. Gew. hat, dasselbe um 0,002
" " " " 1,07 " " " " " 0,003
" " " " 1,10 " " " " " 0,004
" " " " 1,15 " " " " " 0,005
" " " " 1,20 " " " " " 0,006
" " " " 1,30 " " " " " 0,007
" " " " 1,45 " " " " " 0,008
" " " " 1,70 " " " " " 0,009
" " " " 1,85 " " " " " 0,0096

Die specifischen Gewichte, welche den Graden der beiden am häufigsten gebrauchten Aräometer von **Baumé** und von **Beck** entsprechen, finden sich in der bereits auf Seite 310 mitgetheilten Tabelle.

Ueber den Siedepunkt der Schwefelsäure bei verschiedenen specifischen Gewichten hat **Dalton** folgende Tabelle publicirt, welche indessen einer Revision bedarf, weil nicht gesagt ist, für welche Temperatur die specifischen Gewichte gelten, und weil nach allen anderen Untersuchungen das Schwefelsäuremonohydrat nicht 1,85 specif. Gew. hat.

Specifisches Gewicht.	Siedepunkt.	Specifisches Gewicht.	Siedepunkt.	Specifisches Gewicht.	Siedepunkt.
1,850	326° C.	1,810	245° C.	1,699	190° C.
1,849	318	1,801	240	1,684	186
1,848	310	1,791	230	1,670	182
1,847	301	1,780	224	1,650	177
1,845	293	1,766	217	1,520	143
1,842	284	1,757	212	1,408	127
1,838	277	1,744	204	1,300	116
1,833	268	1,730	198	1,200	107
1,827	260	1,715	194	1,100	103
1,819	253				

Ueber den Schmelzpunkt der Schwefelsäure und ihrer Hydrate hat **Payen** in seinem „Précis de Chimie industrielle“ folgende Zusammenstellung mitgetheilt:

Wasserfreie Schwefelsäure, 1. Modification,	schmilzt	bei	+ 18° C.
„ „ 2. „	„	„	+ 100° „
Schwefelsäuresubhydrat	„	„	+ 35° „
Schwefelsäuremonohydrat	„	„	+ 10,5° „
Dasselbe mit einem sehr geringen Zusatz von wasserfreier Säure	„	„	— 20° „
Dasselbe mit einem sehr geringen Zusatz von Wasser	„	„	— 20 bis — 30° „
Schwefelsäuredihydrat	„	„	+ 8,5° „
Schwefelsäure, welche auf 1 Aeq. Säure 3 oder mehr Aequivalente Wasser enthält, bleibt noch flüssig bei			— 20° „
und im leeren Raum bei			— 40° „

Die Schwefelsäure ist eine sehr starke Säure, welche unter günstigen Umständen alle anderen Säuren aus ihren Verbindungen abscheiden kann. Darauf beruhen die meisten ihrer technischen Anwendungen. Die löslichen schwefelsauren Salze können aber durch schwächere Säuren zersetzt werden, welche mit der Base schwerer lösliche Salze bilden, wie z. B. schwefelsaures Kali durch Weinsteinsäure. Außerdem wird die Schwefelsäure nur in Folge ihrer Flüchtigkeit durch die feuerbeständigen Säuren, wie Phosphorsäure, Borsäure und Kieselsäure, in hohen Temperaturen aus ihren Salzen ausgetrieben. Die Schwefelsäure vermag die meisten Metalle aufzulösen und zwar diejenigen, welche das Wasser zersetzen können, wie Eisen, Zink u. s. w., in verdünntem Zustande, schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter Entwickelung von Wasserstoffgas; andere aber, welche das Wasser nicht zersetzen können, wie z. B. Silber, Quecksilber, Kupfer u. s. w., in concentrirtem Zustande, bei Erwärmung und unter Abscheidung von schwefliger Säure. Im ersten Falle wird der zur Oxydation des Metalls nöthige Sauerstoff vom Wasser, im zweiten Falle wird er von der Schwefelsäure selbst geliefert.

Wie zu den Basen, so hat die Schwefelsäure auch zum Wasser eine sehr große Verwandtschaft und erhitzt sich bei der Vereinigung mit demselben stark. Bringt man wasserfreie oder rauchende Schwefelsäure in Wasser, so entsteht ein heftiges Zischen, wie beim Eintauchen glühender Körper. Auch das Monohydrat der Schwefelsäure erhitzt sich stark bei weiterer Vermengung mit Wasser. Wenn man Wasser auf wasserfreie oder stark concentrirte Schwefelsäure gießt, so wird dieselbe heftig umhergeschleudert. Die Verdünnung darf deshalb immer nur durch allmäliges Einbringen kleiner Portionen von Säure in das Wasser vorgenommen werden.

Die concentrirte Schwefelsäure zieht aus feuchter Luft rasch Wasser an und muß deshalb in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Nach Payen kann Schwefelsäuremonohydrat das Zehnfache seines Gewichts Wasser aus feuchter Luft absorbiren, was etwa 54 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Monohydrat beträgt. Die concentrirte Schwefelsäure schwärzt die meisten organischen Körper indem sie dieselben unter Abscheidung von Kohle oder einer kohlenstoffreichen Substanz und unter Bildung von Wasser zersetzt. Die Schwefelsäure reagirt sauer im höchsten Grade, so daß sie also selbst in sehr verdünntem Zustande noch sauer schmeckt

und den Lackmus röthet. Vollkommen wasserfreie Schwefelsäure verändert die Farbe des Lackmus nicht.

3. Darstellung.

Zur Gewinnung der Schwefelsäure stehen der Technik zwei verschiedene Wege zu Gebot, nämlich die Verbrennung von Schwefel oder von schwefelhaltigen Materialien zu schwefliger Säure, welche dann durch Oxydation in Schwefelsäure verwandelt wird; und die Zersetzung von schwefelsauren Salzen durch Hitze.

Obgleich sich nach neueren Beobachtungen bei der Verbrennung von Schwefel und Schwefelmetallen auch etwas wasserfreie Schwefelsäure bildet, so kann doch durch das erste der obigen Verfahren technisch nur wasserhaltige Schwefelsäure von nicht mehr als 52° Bé. oder 1,558 specif. Gew. gewonnen werden, der man durch Verdampfung nicht alles, sondern höchstens nur so viel Wasser entziehen kann, daß das einfache Hydrat HO, SO_3 zurückbleibt. Durch Zersetzung von schwefelsauren Salzen läßt sich dagegen wasserfreie Schwefelsäure, folglich auch Schwefelsäuresubhydrat und Lösung von wasserfreier Säure oder von Subhydrat in Schwefelsäuremonohydrat darstellen. Diese Lösung wird bei verschiedenen technischen Operationen angewendet, für welche das einfache Hydrat nicht energisch genug wirkt. Die Fabrikation derselben bildet aus diesem Grunde einen ansehnlichen Zweig der chemischen Technik, obgleich die Schwefelsäure durch Oxydation von Schwefel weit billiger zu stehen kommt. Die bei weitem größte Menge dieser Säure wird auf letztere Weise fabricirt.

Wir wollen nun beide Fabrikationsverfahren näher betrachten.

a. Die Darstellung der Schwefelsäure durch Verbrennung von Schwefel oder von schwefelhaltigen Materialien.

Theorie der Processe.

Bei der Verbrennung des Schwefels in atmosphärischer Luft, die schon bei einer unter 300° C. liegenden Temperatur stattfindet, und besonders bei der Röstung verschiedener Schwefelmetalle, entsteht zwar nach neueren Beobachtungen eine geringe Menge von Schwefelsäure, aber die Hauptmenge des Schwefels bildet eine niedrigere Oxydationsstufe, nämlich schweflige Säure (SO_2), die sich durch Verbindung mit einem weiteren Aequivalent Sauerstoff (O) in Schwefelsäure (SO_3) verwandeln läßt. Sauerstoffgas übt auf schweflige Säure, wenn dieselbe vollkommen wasserfrei ist, bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung aus, verbindet sich aber mit derselben bei Gegenwart von Wasser allmälig zu Schwefelsäure. Dieser Proceß geht so langsam vor sich, daß es nicht möglich ist, durch denselben erhebliche Mengen von Schwefelsäure darzustellen.

Die beiden Gase verbinden sich weit rascher und selbst in trocknem Zustande zu Schwefelsäure, wenn sie bei erhöhter Temperatur mit Platinschwamm oder auch mit compactem Platin, welches eine vollkommen reine Oberfläche hat, in Berührung gebracht werden. Das Platin veranlaßt hierbei die Bildung von Schwefelsäure in derselben Weise, wie es die Bildung von Wasser aus einem Ge-

menge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas bewirkt. Diese Contactwirkung ist bis jetzt noch nicht genügend erklärt worden.

Ebenso wie durch Platin kann die Vereinigung der schwefligen Säure mit Sauerstoff durch verschiedene poröse Körper und durch einige Metalloxyde bewirkt werden, zum Beispiel durch gebrannten Thon, durch Bimsstein, durch Chromoxyd oder Eisenoxyd und ganz besonders rasch durch ein aus gemischter Lösung gefälltes Gemenge von Chromoxyd und Kupferoxyd. Dabei ist es nicht erforderlich, daß die zu verbindenden Gase rein sind; man kann auch atmosphärische Luft anstatt des reinen Sauerstoffs dazu verwenden.

Ein weiteres Mittel zur Bildung von Schwefelsäure durch Oxydation der schwefligen Säure bieten uns die Säuren des Stickstoffs dar, welche bei Gegenwart von Wasser einen Theil ihres Sauerstoffs an jene abgeben, indem sie zu Stickstoffoxyd, ja unter besonderen Verhältnissen zu Stickstoffoxydul, vielleicht sogar bis zu Stickstoff reducirt werden. Auf diesen Proceß, den wir jetzt näher betrachten werden, ist das einzige gewerblich ausführbare Verfahren zur Production der englischen Schwefelsäure gegründet.

Wenn man schweflige Säure in einfaches Salpetersäurehydrat leitet, so wird sie absorbirt und die Flüssigkeit verwandelt sich nach und nach in eine Masse von weißen Krystallen, welche sich in concentrirter Schwefelsäure lösen, aber durch Wasser unter Aufschäumen und Bildung rother Dämpfe zersetzt werden. Man hielt dieselben früher für eine Verbindung von Stickstoffoxyd mit Schwefelsäure, indem man von der Meinung ausging, daß bei jener Zersetzung Stickstoffoxyd frei werde, welches sich mit dem Sauerstoff der Luft sogleich verbinde und dadurch rothe Dämpfe von Untersalpetersäure hervorbringe. Nachdem aber Gay-Lussac nachgewiesen hatte, daß diese rothen Dämpfe auch bei Ausführung der Zersetzung in einer Atmosphäre von Kohlensäure entstehen, mußte man annehmen, daß die Verbindung kein Stickstoffoxyd, daß sie vielmehr salpetrige Säure oder Untersalpetersäure enthalte. Diese Annahme wurde bald durch die Beobachtung bestätigt, daß reines Stickstoffoxyd bei Abwesenheit von Sauerstoff auf Schwefelsäurehydrat gar nicht einwirkt, sowie auch dadurch, daß, wenn unter gewissen Umständen bei der Zersetzung der genannten Verbindung mit Wasser Stickstoffoxydgas entweicht, dieses doch immer nur unter gleichzeitiger Bildung von Salpetersäure stattfindet, indem ein Theil der salpetrigen Säure oder der Untersalpetersäure durch Wasser in Stickstoffoxyd und Salpetersäure zerlegt wird. Es blieben dann noch Zweifel darüber, ob salpetrige Säure oder Untersalpetersäure in die Zusammensetzung jener Verbindung, welche man Bleikammerkrystalle nennt, weil sie sich zuweilen bei der Schwefelsäurefabrikation in den Bleikammern bildet, eingehe. Nachdem bereits Bussy gefunden hatte, daß Schwefelsäurehydrat aus zusammengeführtem Stickstoffoxydgas und Sauerstoffgas diese beiden Körper unter Bildung der mehrerwähnten Verbindung gerade in denjenigen relativen Mengen absorbirt, in welchen sie sich zu salpetriger Säure vereinigen, ist auch durch verschiedene neuere Untersuchungen festgestellt worden, daß jene Verbindung salpetrige Säure enthält, daß ihr die Formel: $HO, 2SO_3 + NO_3$ oder $HO, SO_3 + NO_3, SO_3$ zukommt, und daß sie folglich aus HO, NO_5 mit $2SO_2$ entsteht.

Von den über diesen Gegenstand ausgeführten Untersuchungen ist besonders

eine im Jahre 1867 von Dr. Cl. Alexander Winkler publicirte zu erwähnen, welche interessante und für den Betrieb der Schwefelsäurefabrikation wichtige Resultate enthält. Winkler fand resp. bestätigte unter Anderem Folgendes:

1. Stickstoffoxydgas wird, wenn die Gegenwart von Sauerstoffgas ausgeschlossen ist, nicht von concentrirter Schwefelsäure absorbirt und verhält sich vollkommen indifferent gegen dieselbe. Läßt man Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft hinzutreten, so entstehen augenblicklich die Bleikammerkrystalle.

2. Wenn man Dämpfe von salpetriger Säure mit überschüssiger schwefliger Säure und Wasser bei Ausschluß von Sauerstoffgas zusammenbringt, so findet nicht die geringste Bildung von Bleikammerkrystallen Statt; die salpetrigsauren Dämpfe entfärben sich aber augenblicklich, indem sie zu Stickstoffoxydgas reducirt werden, welches frei und auf die gleichzeitig gebildete Schwefelsäure ohne Wirkung bleibt. Läßt man überschüssiges Sauerstoffgas (Luft) hinzu, so entstehen augenblicklich die Bleikammerkrystalle.

3. Flüssige Untersalpetersäure läßt sich zwar in jedem Verhältniß mit Schwefelsäure von 66° Bé. und auch noch mit schwächerer von 60° Bé. mischen, giebt aber dabei eine Flüssigkeit, welche von der Lösung der Bleikammerkrystalle in Schwefelsäure ganz verschieden ist. Die mit Untersalpetersäure gemengte Schwefelsäure ist gelbroth und stößt bei gewöhnlicher Temperatur fortwährend rothe Dämpfe aus. Beim Erhitzen braust sie auf und entwickelt stürmisch gasförmige Untersalpetersäure. Wenn das Gemenge mit 60grädiger Schwefelsäure bereitet war, so verflüchtigt sich dabei die Untersalpetersäure weit unter dem Siedepunkte der Schwefelsäure vollständig, so daß der mit Wasser verdünnte Rückstand übermangansaures Kali nicht mehr entfärbt. Wenn man 66grädige Schwefelsäure genommen hatte, so giebt das Gemenge zwar auch den größten Theil seiner Untersalpetersäure beim Erhitzen ab, aber die zurückbleibende Flüssigkeit verhält sich dann, wie die Lösung der Bleikammerkrystalle in Schwefelsäure; sie zerstört nämlich die Farbe des mineralischen Chamäleons und stößt beim Vermischen mit Wasser rothe Dämpfe aus. Diese Dämpfe bestehen aber nicht mehr aus Untersalpetersäure, sondern aus salpetriger Säure und bilden mit feuchter schwefliger Säure keine Bleikammerkrystalle.

Hiernach vermag concentrirte Schwefelsäure die Untersalpetersäure in salpetrige Säure, welche sich mit ihr verbindet, und in Sauerstoffgas, welches frei wird, zu zerlegen. In derselben Weise wird auch die Salpetersäure bei Erhitzung mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt.

4. Wird Untersalpetersäure mit schwefliger Säure bei Gegenwart von Wasser zusammengebracht, so entstehen augenblicklich die Bleikammerkrystalle, wie auch schon von Laprovostaye und Anderen beobachtet wurde. Dabei wird keine andere Sauerstoffverbindung des Stickstoffs und auch kein Stickstoffoxyd frei, was durch Zersetzung desjenigen Theils der Untersalpetersäure, welcher Sauerstoff an die schweflige Säure abgiebt, geschehen müßte, wenn Untersalpetersäure selbst und nicht die aus der Zersetzung resultirende salpetrige Säure in die Zusammensetzung der Bleikammerkrystalle einginge.

Die mit dem Namen Bleikammerkrystalle bezeichnete Verbindung ist schmelz-

bar und verdampft nach Peligot bei 360° C. unzersetzt, so daß sie destillirt werden kann. Wenn sie trocken ist, so übt schweflige Säure keine Wirkung auf sie aus. Sie kann eine gewisse Menge von Wasser aufnehmen, ohne zersetzt zu werden, was sich beobachten läßt, wenn sie in feuchter Luft liegt. Durch eine größere noch nicht bestimmte Menge von Wasser wird die Verbindung zersetzt. Dabei entweicht die salpetrige Säure in Gestalt rother Dämpfe und es bleibt Schwefelsäure zurück. Letztere enthält fast immer Salpetersäure, die sich durch Zersetzung eines Theils der frei werdenden salpetrigen Säure mit Wasser bildet. In feuchter Luft zerfließt die Verbindung nach längerer Zeit, indem Schwefelsäure entsteht. Obgleich sie, wie bereits erwähnt, eine gewisse Menge von Wasser ohne Zersetzung aufnehmen kann, so läßt sie sich in festem Zustande doch nicht mit tropfbarflüssigem Wasser in Berührung bringen, ohne theilweise zerlegt zu werden, weil in diesem Falle, in Folge der Aggregatzustände beider Körper, das Wasser an deren Berührungsfläche immer im Ueberschuß vorhanden ist, auch dann, wenn dessen Gesammtmenge kleiner ist, als es zur Zersetzung der vorhandenen Gesammtmenge der Verbindung erforderlich sein würde.

Die Verbindung löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung auf. Nach früheren Beobachtungen und nach neuen Untersuchungen von Dr. Rudolph Weber wird sie durch schweflige Säure nicht zersetzt, wenn sie in Schwefelsäuremonohydrat gelöst ist; nach A. Winkler wirkt aber schweflige Säure zersetzend auf die allerdings etwas schwächere Lösung der Verbindung, welche durch Sättigung von Schwefelsäure von 66° Bé. (etwa anderthalbfaches Hydrat) mit salpetriger Säure erhalten wird. Die Wirkung findet jedoch äußerst langsam statt, zeigt sich anfangs nur durch eine blaue Färbung der Flüssigkeit und erst nach langer Zeit durch Verschwinden des Geruchs der schwefligen Säure und durch Entwickelung von Stickstoffoxydgas beim Erhitzen.

In Schwefelsäure, welche auf je 1 Aeq. Säure nicht mehr als 4 Aeq. oder nach den Beobachtungen von R. Weber 4,6 Aeq. Wasser enthält, also etwa 1,5 specif. Gew. oder 49° Bé. hat, löst sich die Verbindung reichlich ohne Zersetzung auf. Sie kann aus dieser Lösung durch Erhitzung nicht wieder ausgetrieben werden, weil sie erst bei 360° C. verdampft, wie schon erwähnt wurde. Wenn man aber die Lösung destillirt, so geht die Verbindung mit der Schwefelsäure über, obgleich der Siedepunkt der letzteren bedeutend unter 360° C. liegt.

In einer Lösung, welche mit Schwefelsäure, die 4 Aeq. Wasser auf je 1 Aeq. Säure enthält, bereitet ist, wird die Verbindung durch hineingeleitete schweflige Säure unter Bildung von Stickstoffoxydgas und Schwefelsäure leicht zersetzt.

Durch Schwefelsäure, welche eine noch nicht genau bestimmte, aber mehr als 4 Aeq. auf je 1 Aeq. Säure betragende Menge von Wasser enthält, wird die krystallisirte Verbindung zerlegt, indem salpetrige Säure entweicht und Schwefelsäure zurückbleibt. Wenn die dabei gebrauchte Schwefelsäure eine bedeutend größere, ebenfalls noch nicht genau bestimmte Menge von Wasser enthält, als vorstehendem Verhältniß entspricht, so wird ein Theil der salpetrigen Säure vom überschüssigen Wasser zersetzt und dadurch Salpetersäurehydrat gebildet, welches bei der Schwefelsäure bleibt.

Dennoch soll sich nach Winkler die Lösung der Bleikammerkrystalle oder die

„nitrose Schwefelsäure“ mit Wasser stark verdünnen lassen, ohne daß salpetrige Säure entweicht oder zersetzt wird, wenn sie zunächst mit dem Vierfachen ihres Volums concentrirter Schwefelsäure vermengt und dann langsam unter beständigem Umrühren in kaltes Wasser gegossen wird. Winkler verfährt auf diese Weise, um den Gehalt der nitrosen Schwefelsäure an salpetriger Säure mittelst titrirter Chamäleonlösung zu bestimmen. Dieses Verfahren bedarf aber einer weiteren Prüfung, da es mit früheren Beobachtungen und Ansichten in Widerspruch steht.

Mit dem oben geschilderten Verhalten der Verbindung stimmt überein, daß sie auch durch Zersetzung von Salpetersäurehydrat, welches mit einer gewissen Menge Wasser verdünnt ist, entstehen kann. Es folgt aber auch aus jenem Verhalten, daß sich die Verbindung nicht bilden kann, wenn man schweflige Säure durch Salpetersäure leitet, die so viel Wasser enthält, daß jedes Aequivalent der entstehenden Schwefelsäure bedeutend mehr als 4 Aeq. Wasser vorfindet, also wenn die Salpetersäure selbst auf je 1 Aeq. Säure mehr als 4 Aeq. Wasser enthält, oder wenn sie weniger als 1,42 specif. Gew. hat. In diesem Falle bildet sich die Verbindung von Schwefelsäure mit salpetriger Säure nicht; die Salpetersäure verschwindet vielmehr, indem die Producte ihrer Reduction gasförmig entweichen und Schwefelsäure an ihre Stelle tritt. Jedoch findet diese Zersetzung, welche um so schwieriger vorgeht, je mehr Wasser die Salpetersäure enthält, überhaupt nur dann Statt, wenn die Verdünnung der letzteren einen gewissen auch noch nicht genau bestimmten Grad nicht überschreitet. Durch Wärme wird der Proceß begünstigt, so daß in höherer Temperatur die schweflige Säure noch auf solche verdünnte Salpetersäure einwirkt, gegen welche sie bei niedrigerer Temperatur indifferent ist. Die Zersetzung der Salpetersäure durch schweflige Säure, welche dabei in Schwefelsäure verwandelt wird, ist also abhängig vom Wassergehalt der Salpetersäure und von ihrer Temperatur. Durch diese Momente scheint auch die Stufe, bis zu welcher die Reduction der Salpetersäure fortschreitet, bestimmt zu werden, indem bei größerem Wassergehalt eine höhere Temperatur zur Zersetzung derselben nöthig ist und niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffs ausgeschieden werden.

Dr. Rudolph Weber hat seit einigen Jahren, zunächst zum Zwecke der Kritik einer von Peligot aufgestellten Theorie der Schwefelsäurebildung, auf die wir später zurückkommen werden, interessante Untersuchungen ausgeführt, welche das Vorstehende bestätigen und Aufklärungen geben, die für den Betrieb der Schwefelsäurefabrikation von großer Wichtigkeit sind. Er hat dabei constatirt, daß verdünnte Salpetersäure von so geringer Stärke, wie sie sich bei der Schwefelsäurefabrikation mit der gebräuchlichen Beschickung möglicher Weise condensiren könnte, also mit einem Gehalt von 2 bis 2,3 Proc. Salpetersäure, welche nach Peligot bei der Temperatur von ungefähr 80° C. die schweflige Säure oxydirt, bei gewöhnlicher Temperatur mit derselben keine Schwefelsäure bildet. Wenn solche Salpetersäure bis auf 40° C. oder bis auf die Temperatur, welche durchschnittlich in den Apparaten zur Schwefelsäurefabrikation herrscht, erwärmt wird, so bildet sie zwar mit schwefliger Säure etwas Schwefelsäure, aber so äußerst langsam, daß mit einem solchen Proceß die enorme Production der Fabriken nicht möglich wäre.

Durch die Gegenwart von Schwefelsäure wird die Zersetzung der verdünnten Salpetersäure mit schwefliger Säure begünstigt, was sich einfach daraus

erklärt, daß die Schwefelsäure einen Theil des Wassers bindet, welcher deshalb in Beziehung auf die Salpetersäure unwirksam bleibt.

Weber hat ferner nachgewiesen, daß sehr verdünnte Salpetersäure, auf welche bei gewöhnlicher Temperatur die schweflige Säure nicht einwirkt, von dieser in höherer der Siedehitze nahe liegender Temperatur unter Bildung von Stickstoffoxydulgas zersetzt wird. 1 Volum reine Salpetersäure (zweifaches Hydrat), welches mit 5 Volum Wasser, das mit schwefliger Säure gesättigt war, vermischt wurde, entwickelte beim Erwärmen zuerst schweflige Säure und nachher ein Gemenge von Stickstoffoxydgas und Stickstoffoxydulgas. Durch Schütteln mit einer sauer gemachten Lösung von Eisenvitriol wurde das Stickstoffoxyd entfernt und das Stickstoffoxydulgas isolirt dargestellt.

Salpetrige Säure wird leichter als Salpetersäure von überschüssiger wässeriger schwefliger Säure zu Stickstoffoxydulgas reducirt. Dies geht aus folgendem Versuch hervor. Weber vermischte in einem Kölbchen eine Auflösung von salpetrigsaurem Kali unter Abkühlung mit Schwefelsäure oder Salzsäure und setzte dann eine überschüssige Menge von wässeriger schwefliger Säure zu. Schon bei gewöhnlicher Temperatur fand darauf eine lebhafte Gasentwickelung statt. Das durch Erwärmung des Kolbens ausgetriebene Gas wurde über warmem Wasser aufgefangen und durch Schütteln mit Wasser von der beigemengten schwefligen Säure befreit. Es war Stickstoffoxydulgas und enthielt kein Stickstoffoxydgas.

Die Oxydation der schwefligen Säure wird weit leichter durch salpetrige Säure als durch Salpetersäure bewirkt. Um dies nachzuweisen, vermischte Weber 1 Thl. reine Salpetersäure mit 10 bis 12 Thln. Wasser und leitete dann bei Ausschließung der Luft schweflige Säure in die Flüssigkeit. Chlorbaryum brachte keinen Niederschlag darin hervor. Als dann aber eine geringe Menge von Wasser, in welches Dampf von Untersalpetersäure geleitet oder von rauchender Salpetersäure, welche mit vielem Wasser verdünnt worden war, zugesetzt wurde, entstand sofort ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Weber hatte sich vorher durch das Verhalten zu Jodkalium, aus welchem salpetrige Säure unter Entwickelung von Stickstoffoxyd braungelbes Jod ausscheidet, während Salpetersäure sowie Stickstoffoxyd nicht darauf wirkt, davon überzeugt, daß sich in der Flüssigkeit, die man durch Zersetzung von Untersalpetersäure mit Wasser erhält, salpetrige Säure befindet, und daß die Ansicht von Peligot, nach welcher die Untersalpetersäure bei der Zersetzung durch Wasser nur Salpetersäure und Stickstoffoxyd liefert, irrig ist.

Wenn man schweflige Säure in der Weise, wie wir oben besprochen haben, durch flüssige Salpetersäure leitet, so kommt die aus der Zersetzung resultirende niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs alsbald außer Wirksamkeit, indem sie entweder gasförmig entweicht, oder indem sie Bleikammerkrystalle bildet. Läßt man aber schweflige Säure, Salpetersäuredampf und Wasserdampf in einem geschlossenen Raum auf einander wirken, so kann jenes Zersetzungsproduct der Salpetersäure nur im zweiten der beiden obigen Fälle dem Gasgemenge enthoben und außer Wirksamkeit gesetzt werden, also nur, wenn die vorhandene Wassermenge im Verhältniß zu den übrigen Materialien und zu der daraus entstehenden Schwefelsäure so gering ist, daß die

erwähnten Bleikammerkrystalle entstehen. Bei Gegenwart einer größeren Menge von Wasserdampf bleibt jenes Zersetzungsproduct der Salpetersäure im Rest des Gasgemenges vertheilt. Früher war man allgemein der Ansicht, daß bei diesem Proceß die Säuren des Stickstoffs, sei es Salpetersäure, Untersalpetersäure oder salpetrige Säure immer nur bis zu Stickstoffoxyd reducirt würden. Jetzt weiß man aber, daß, obgleich zunächst nur Stickstoffoxyd entsteht, die Reduction doch bis zu Stickstoffoxydul fortschreiten kann, wenn die Menge der schwefligen Säure so groß ist, daß die Reduction bis zu Stickstoffoxyd nicht genug Sauerstoff zur vollständigen Umwandlung derselben in Schwefelsäure liefern würde. Diese für die Leitung der Schwefelsäureproduction sehr wichtige Thatsache wurde von Pelouze gefunden und vor Kurzem von Weber bestätigt. Beide Chemiker erhielten durch Einwirkung von gasförmiger schwefliger Säure auf Stickstoffoxydgas bei Gegenwart von Wasserdampf nach und nach erhebliche Mengen von Stickstoffoxydulgas.

Wenn dem Gasgemenge außer schwefliger Säure, Salpetersäuredampf und Wasserdampf auch noch Sauerstoffgas zugeführt wird, so muß sich der oben betrachtete Vorgang ändern, weil Stickstoffoxydgas nicht mit Sauerstoffgas zusammentreffen kann, ohne sich augenblicklich mit demselben zu verbinden. Der freie Sauerstoff muß folglich die Reduction der Säuren des Stickstoffs zu Stickstoffoxyd verhindern.

Nun wissen wir, daß sich Stickstoffoxydgas durch Vermischung mit freiem Sauerstoffgas nicht höher als bis zu Untersalpetersäure oxydiren läßt. Der freie Sauerstoff kann folglich die Reduction der Salpetersäure durch schweflige Säure bis zu Untersalpetersäure nicht verhindern.

Aus Vorstehendem folgt, daß in unserem Gasgemenge Stickstoffoxydgas ebensowenig als Salpetersäure bestehen kann. Ersteres muß darin höher oxydirt, letztere muß reducirt werden. Hiernach bleibt nur die Möglichkeit, daß sich salpetrige Säure oder Untersalpetersäure, vielleicht beide zugleich, im Gasgemenge erhalten resp. bilden und die fortdauernde Entstehung von Schwefelsäure aus der vorhandenen schwefligen Säure veranlassen.

Die Ansichten der Chemiker sind noch getheilt über die Frage: ob salpetrige Säure oder Untersalpetersäure das wirksame Agens sei. Berzelius und Weber sind der Meinung, daß der Untersalpetersäure keineswegs eine ausschließliche Rolle bei der Schwefelsäureproduction zugeschrieben werden könne, daß vielmehr salpetrige Säure unter allen Umständen dabei mitwirke. Diese Meinung wird durch verschiedene Beobachtungen unterstützt, welche dargethan haben, daß Stickstoffoxydgas durch freies Sauerstoffgas nicht immer vollständig zu Untersalpetersäure, sondern unter gewissen Umständen auch nur zu salpetriger Säure oxydirt wird. Uns scheint es durchaus nicht unwahrscheinlich, daß bei gleichzeitiger Wirksamkeit von Sauerstoffgas, welches das Stickstoffoxyd bis zu Untersalpetersäure zu oxydiren, und von schwefliger Säure, welche die Untersalpetersäure zu Stickstoffoxyd zu reduciren strebt, diese entgegengesetzten Kräfte mit der Bildung und Erhaltung von salpetriger Säure, das ist der zwischen Stickstoffoxyd und Untersalpetersäure liegenden Oxydationsstufe, ins Gleichgewicht kommen. Hierbei ist nicht ausgeschlossen, daß durch besondere Umstände, z. B.

durch das Mengenverhältniß der einzelnen Gase, Modificationen verursacht werden; denn es ist sehr wohl denkbar, daß eine verhältnißmäßig zur schwefligen Säure große Menge von Sauerstoff die Bildung resp. Erhaltung von Untersalpetersäure begünstigen, und daß bei einer relativ geringeren Menge von Sauerstoff, wenn nicht ausschließlich, doch vorzugsweise salpetrige Säure auftreten kann. Diese Verschiedenheit kommt, wie wir später sehen werden, bei der Wiedergewinnung der Säuren des Stickstoffs, die man zu diesem Zwecke von starker Schwefelsäure absorbiren läßt, in Betracht. In Beziehung auf die Schwefelsäureproduction selbst ist es aber nach unserer Auffassung des Processes principiell irrelevant, ob man die salpetrige Säure oder die Untersalpetersäure als wirksames Agens betrachtet. Selbstverständlich ist es auch nach Vorstehendem für den Proceß vollkommen gleichgültig, ob die Stickstoffverbindung unserem Gasgemenge als Salpetersäure, Untersalpetersäure, salpetrige Säure oder als Stickstoffoxydgas zugeführt wird, da sofort Untersalpetersäure oder salpetrige Säure aus den anderen der genannten Körper entstehen muß.

Wenn wir nun zur Betrachtung des Processes, welcher sich in einem aus schwefliger Säure, salpetriger Säure oder Untersalpetersäure, Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft und Wasserdampf bestehenden Gasgemenge vollzieht, zurückkehren, so finden wir zunächst, daß theoretisch die salpetrige Säure oder Untersalpetersäure so lange unvermindert darin bleiben muß, als noch freier Sauerstoff zugegen ist. Da nun der letztere die Bildung von Schwefelsäure nicht verhindern kann, so muß diese Bildung so lange vor sich gehen, als neben freiem Sauerstoff auch die übrigen dazu nöthigen Körper vorhanden sind; sie kann nur durch Verschwinden von irgend einem dieser Körper unterbrochen werden. Wenn das Gasgemenge so zusammengesetzt war, daß der Wasserdampf, welcher nach unseren Erfahrungen bei richtigem Betrieb der Schwefelsäurefabrikation mit der entstehenden Säure das vierfache Hydrat bildet, zuerst vollständig consumirt wird, so entstehen, sobald er zur Bildung jenes Hydrates nicht mehr ausreicht, die sogenannten Bleikammerkrystalle oder die Verbindung von Schwefelsäure mit salpetriger Säure und Wasser. Dadurch verschwindet die salpetrige Säure oder Untersalpetersäure aus dem Gasgemenge, während der Ueberschuß von schwefliger Säure und von Sauerstoffgas zurückbleibt.

Wenn zuerst der gesammte freie Sauerstoff consumirt wird, so giebt, nachdem dies geschehen ist, die salpetrige Säure oder die Untersalpetersäure Sauerstoff an die schweflige Säure ab, indem sie zunächst bis zu Stickstoffoxyd und dann nach und nach zu Stickstoffoxydul reducirt wird; die Schwefelsäurebildung hört auf, und es bleibt ein Gasgemenge von schwefliger Säure, Stickstoffoxyd oder Stickstoffoxydul und Wasserdampf zurück.

Wenn endlich die gesammte schweflige Säure zuerst consumirt wird, so besteht das rückständige Gasgemenge aus Sauerstoff, Untersalpetersäure oder salpetriger Säure und Wasserdampf, und dabei tritt durch Zersetzung jener Säuren des Stickstoffs mit Wasser leicht die Bildung von Salpetersäure ein.

Sind aber schweflige Säure, Sauerstoffgas und Wasserdampf in solchen relativen Mengen vorhanden, daß sie, mit einander verbunden geradeauf vierfaches Schwefelsäurehydrat bilden, welches die Entstehung der Bleikammerkrystalle

ausschließt, so muß theoretisch die geringste Menge von Untersalpetersäure oder salpetriger Säure hinreichen, um die Verbindung unendlicher Mengen obiger Gase zu jenem Schwefelsäurehydrat zu veranlassen. Von diesem Vorgang kann man sich leicht eine Anschauung verschaffen, wenn man den Proceß in einem Glasballon ausführt. Man sieht dann, daß schweflige Säure, Sauerstoffgas und Wasserdampf nicht auf einander einwirken, daß aber die Schwefelsäurebildung sogleich beginnt und so lange fortdauert als die erwähnten dazu nöthigen Materialien sämmtlich vorhanden sind, wenn man eine Säure des Stickstoffs in geringer Menge oder auch nur eine einzige Blase von Stickstoffoxydgas hinzuführt.

Da man diese Entstehung der Schwefelsäure durch Einwirkung kleiner Quantitäten von Untersalpetersäure oder salpetriger Säure auf ein Gemenge von schwefliger Säure, Sauerstoff und Wasserdampf nicht für eine bloße Contactwirkung halten konnte, nachdem es bekannt geworden war, daß bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff eine Zersetzung der Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure durch schweflige Säure stattfindet, so hat man verschiedene Erklärungen für jenen Proceß zu geben versucht, die wir jetzt etwas näher betrachten wollen.

Nach Berzelius sollen die Säuren des Stickstoffs zunächst zu Stickstoffoxyd reducirt werden, während sich eine ihrem Sauerstoffverlust entsprechende Menge von schwefliger Säure in Schwefelsäure umwandelt. Das gebildete Stickstoffoxydgas soll darauf durch freien Sauerstoff in salpetrige Säure verwandelt werden, die sich wiederum durch Abgabe von Sauerstoff an einen neuen Theil der schwefligen Säure zu Stickstoffoxyd reducirt, welches sich dann wieder zu salpetriger Säure oxydirt und so fort, bis entweder alle schweflige Säure in Schwefelsäure umgewandelt ist, oder bis dem Fortgang des Processes durch Mangel an Sauerstoffgas oder Wasserdampf ein Ende gemacht wird.

In Folge der Entdeckung der Bleikammerkrystalle stellte Laprovostaye folgende Hypothese auf. Die Salpetersäure oder Untersalpetersäure wird durch die schweflige Säure nur bis zu salpetriger Säure reducirt, welche mit der gleichzeitig entstehenden Schwefelsäure die sogenannten Bleikammerkrystalle bildet. Diese Verbindung soll dann fein vertheilt, im Gasgemenge suspendirt, als dicker, schwerer, fahlgelber Dampf wahrnehmbar sein. Sie wird durch den Wasserdampf zersetzt unter Bildung von Schwefelsäure, die sich in feinen Tropfen ausscheidet, und von salpetriger Säure, die durch den freien Sauerstoff zu Untersalpetersäure oxydirt wird. Letztere bildet dann aufs Neue mit anderen Portionen schwefliger Säure Bleikammerkrystalle, die wiederum mit Wasserdampf in obiger Weise Schwefelsäure und salpetrige Säure liefern, und so fort.

Da der Schwefelsäurebildungsproceß nur als ein continuirlicher gedacht werden kann, so müßte sich nach den beiden vorstehenden Hypothesen in demselben Gasgemenge und unter denselben Umständen ein zusammengesetzter Körper — nämlich salpetrige Säure nach Berzelius, und die sogenannten Bleikammerkrystalle nach Laprovostaye — gleichzeitig bilden und zersetzen. Die Annahme eines solchen Vorgangs scheint uns unstatthaft, weil selbstverständlich keine Verbindung unter denselben Verhältnissen entstehen kann, unter welchen sie zerstört wird. Man hat auch gefühlt, daß obige Erklärungen oder vielmehr Vorstellungen vom Schwefelsäurebildungsproceß ungenügend sind, und Peligot hat eine seiner Meinung nach

besser begründete Theorie dafür aufgestellt. Er bestreitet die Richtigkeit der Hypothese von Berzelius auf Grund der Beobachtungen, daß Stickstoffoxydgas mit Sauerstoff nicht salpetrige Säure, sondern ausschließlich Untersalpetersäure bilde, und daß diese nur unter hohem Druck auf schweflige Säure einwirke. Ersteres ist indessen mehrfach widerlegt, und letzteres nur bei Abwesenheit von Wasser richtig gefunden worden. Nach jenen also nicht absolut richtigen Beobachtungen soll die Reduction der Salpetersäure durch schweflige Säure bei der Schwefelsäurefabrikation nur bis zur Bildung von Untersalpetersäure fortschreiten können. Dies ist später von Koene widerlegt worden und steht auch mit unseren obigen Mittheilungen in Widerspruch.

Die Annahme von Laprovostaye bestreitet dann Peligot durch den Nachweis, daß die Entstehung der Bleikammerkrystalle keineswegs eine nothwendige Vorbedingung für die Bildung von Schwefelsäure ist, daß vielmehr letztere unter Umständen entstehen kann, welche die Bildung jener Verbindung ausschließen. Er stellt auch die richtige Behauptung auf, daß die Bleikammerkrystalle während des regelmäßigen Ganges der Schwefelsäurefabrikation gar nicht entstehen, und giebt dann folgende Erklärung des Processes:

Die schweflige Säure zersetzt die Salpetersäure, indem sich Schwefelsäure und Untersalpetersäure bilden. Letztere wird durch Wasserdampf in Salpetersäure und Stickstoffoxydgas zerlegt, und dieses verbindet sich sofort mit Sauerstoff zu Untersalpetersäure, welche wiederum durch Wasserdampf in Salpetersäure und Stickstoffoxyd verwandelt wird, während die entstandene Salpetersäure auf neue Mengen von schwefliger Säure einwirkt und damit Schwefelsäure und Untersalpetersäure bildet, welche neuerdings mit Wasserdampf in Salpetersäure und Stickstoffoxydgas zerlegt wird und so fort. Diese Vorgänge lassen sich durch folgende Formeln darstellen:

$$3(HO, NO_5) + 3\,SO_2 = 3\,NO_4 + 3\,(HO, SO_3)$$
$$3\,NO_4 + 2\,HO = NO_2 + 2\,(HO, NO_5)$$
$$NO_2 + 2\,O = NO_4 \text{ und } 2(HO, NO_5) + 2\,SO_2 = 2\,NO_4 + 2\,(HO, SO_3)$$
$$NO_4 + 2\,NO_4 = 3\,NO_4$$

Nach der vorstehenden Hypothese von Peligot würde die schweflige Säure unausgesetzt und ausschließlich auf die bei den verschiedenen Phasen des Processes beständig wieder erzeugte Salpetersäure wirken, und es würden außer der Salpetersäure fortwährend Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd entstehen und gleichzeitig vergehen. Hiernach ist es klar, daß wenn oben die Hypothesen von Berzelius und Laprovostaye als unstatthaft bezeichnet wurden, dies noch viel mehr für die von Peligot versuchte Erklärung geschehen muß.

Otto hat ohne Zweifel die Unzulässigkeit obiger Vorstellungsweise gefühlt, als er auf Seite 250 der ersten Abtheilung seines Lehrbuchs der anorganischen Chemie (dritte Auflage) sagte:

„Eben so wie bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Wasser die Wiederbildung der Untersalpetersäure zusammenfällt mit ihrer Zersetzung in Salpetersäure und Stickstoffoxyd, wird natürlich auch die Entstehung der Salpetersäure durch keinen meßbaren Zeitraum getrennt sein von ihrer Zersetzung durch

die schweflige Säure, u. s. w." Denn der Ausspruch, daß „die Wiederbildung der Untersalpetersäure zusammenfällt mit ihrer Zersetzung", und daß „die Entstehung der Salpetersäure durch keinen meßbaren Zeitraum getrennt ist von ihrer Zersetzung", kann unserer Ansicht nach keinen anderen Sinn haben, als daß die Untersalpetersäure gar nicht zersetzt und die Salpetersäure gar nicht gebildet wird.

Bei dem Proceß der Schwefelsäurebildung kann man aus den beiden bekannten Thatsachen, nämlich: daß Untersalpetersäure oder salpetrige Säure sich mit einem Gemenge von schwefliger Säure und Wasserdampf in Stickstoffoxyd und in Schwefelsäurehydrat umwandelt, und daß Stickstoffoxyd mit Sauerstoff bei bloßer Berührung Untersalpetersäure oder salpetrige Säure bildet, den sicheren Schluß ziehen, daß ein Gemenge von schwefliger Säure, Wasserdampf und genügendem Sauerstoffgas durch hinzukommende Untersalpetersäure oder salpetrige Säure in Schwefelsäurehydrat umgewandelt werden, und daß dabei die Untersalpetersäure oder salpetrige Säure selbst unverändert zurückbleiben muß. Dieser logische Schluß, dessen unumstößliche Richtigkeit auch vor seiner Rechtfertigung durch die Beobachtung nicht zu verkennen gewesen wäre, läßt sich in Formeln auf folgende Weise darstellen:

A. Für Untersalpetersäure:

Aus: $NO_4 + 8\,HO + 2\,SO_2 = NO_2 + 2\,(4\,HO,SO_3)$
und: $NO_2 + 2\,O = NO_4$;
folgt: $2\,O + NO_4 + 8\,HO + 2\,SO_2 = 2\,O + NO_2 + 2\,(4\,HO,SO_3)$
$= NO_4 + 2\,(4\,HO,SO_3)$.

B. Für salpetrige Säure.

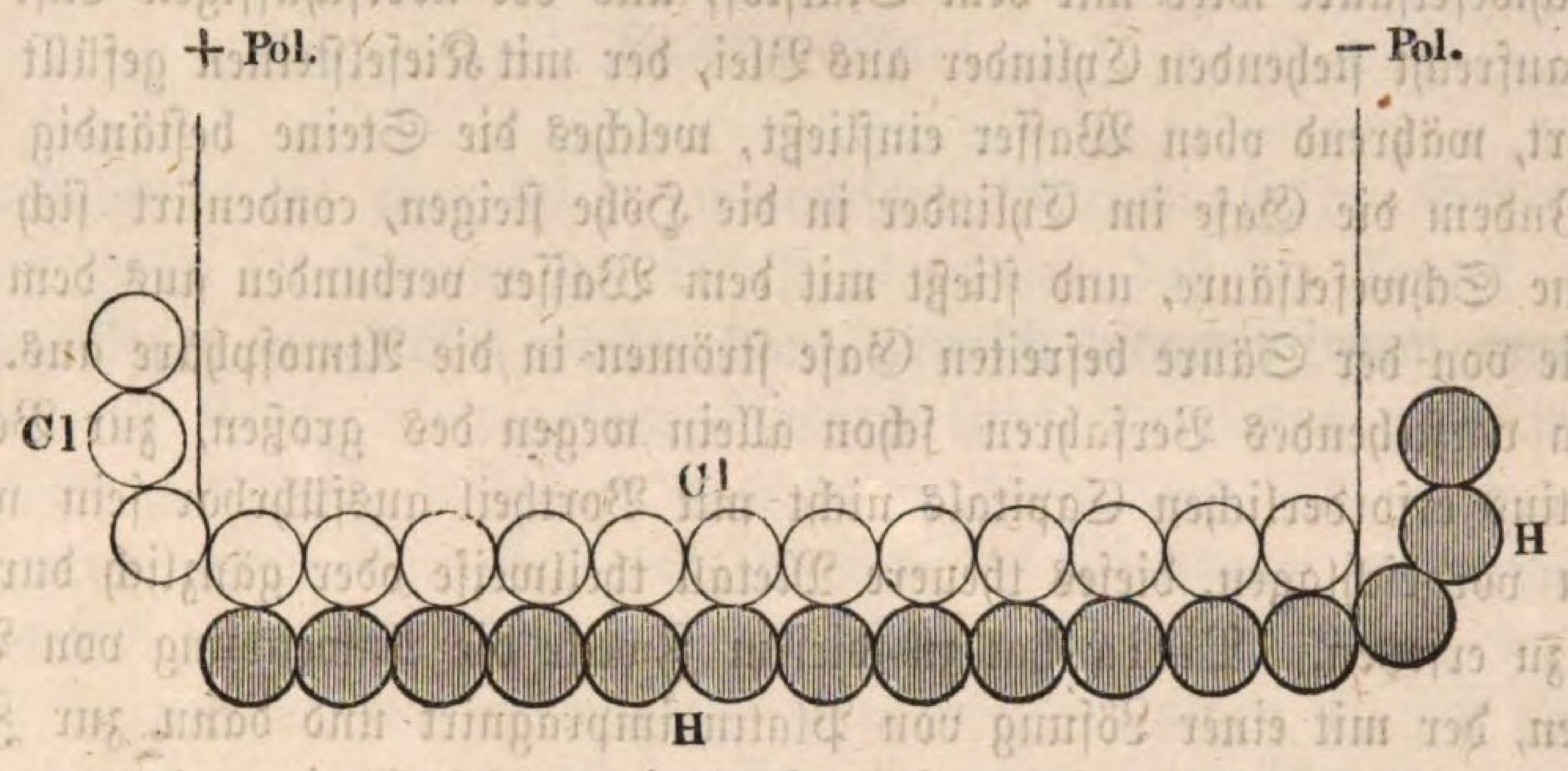
Aus: $NO_3 + 4\,HO + SO_2 = NO_2 + 4\,HO,SO_3$
und: $NO_2 + O = NO_3$;
folgt: $O + NO_3 + 4\,HO + SO_2 = O + NO_2 + 4\,HO,SO_3$
$= NO_3 + 4\,HO,SO_3$.

Wenn man aber den hiernach feststehenden von der letzten Gleichung in A. oder B. ausgedrückten Vorgang durch die Annahme zu erklären vermeint, daß die beiden von der ersten und zweiten Gleichung in A. oder B. dargestellten Processe gleichzeitig aber von einander getrennt vor sich gehen, so verfällt man in den oben bezeichneten Widerspruch. Es liegt auch zur Aufstellung derartiger Hypothesen kein Grund vor, weil selbst bei deren Richtigkeit der Vorgang auf solche Weise nicht wirklich erklärt werden könnte. Denn es wäre damit weiter nichts zu erreichen, als daß an die Stelle einer Thatsache, deren innerer Grund uns noch verborgen ist, andere Thatsachen gesetzt würden, über deren innere Gründe wir eben so wenig wissen. Eine wirkliche Erklärung des Schwefelsäurebildungsprocesses ist beim jetzigen Standpunkt der Wissenschaft noch nicht möglich, und wir können uns höchstens eine passende Vorstellung über die dabei vorauszusetzende Bewegung der Atome machen, wenn wir uns an die Elektrolyse erinnern.

Es ist bekannt, daß Chlorwasserstoffsäure durch den elektrischen Strom in Wasserstoff und Chlor zerlegt wird, daß sich ersterer immer am negativen und

letzteres am positiven Pol der elektrischen Batterie ausscheidet, und daß dieser Proceß durch Entfernung der beiden Pole von einander nicht gehindert wird, wenn zwischen denselben durch Wasser, in welchem die Salzsäure gelöst ist, eine leitende Verbindung besteht. Ein Blick auf Fig. 78, in der die Chloratome durch die obere, die Wasserstoffatome aber durch die untere Reihe von Kreisen repräsentirt werden, zeigt, daß die Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure nur stattfinden kann, indem sich die Atome ihrer beiden Bestandtheile verschieben und in entgegengesetzter Richtung fortbewegen. Dabei bleiben trotz dieser Verschiebung und Fortbewegung die zwischen den beiden Polen befindlichen Atome von Chlor und Wasserstoff fortwährend mit einander zu Salzsäure verbunden. In ähnlicher Weise kann man

Fig. 78.



bei der Schwefelsäurebildung der Vorstellung Raum geben, daß sich die Sauerstoffatome ununterbrochen an den Atomen des Stickstoffs vorbei bewegen, indem sie letzterem auf einer Seite stetig ersetzen, was auf der anderen Seite zur Oxydation der schwefligen Säure verwendet wird, und ihn so beständig in Form von Untersalpetersäure oder salpetriger Säure erhalten.

Nachdem wir in Vorstehendem die Processe der Schwefelsäurebildung theoretisch kennen gelernt haben, wollen wir nun deren fabrikmäßige Ausführung betrachten.

Technische Ausführung der Processe.

Das Vermögen verschiedener Körper, ein Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff durch Contactwirkung in Schwefelsäure umzuwandeln, hat noch keine Anwendung bei der Schwefelsäurefabrikation gefunden, bei welcher man bis jetzt nur die Säuren des Stickstoffs zur Oxydation der schwefligen Säure benutzt. Da es aber nicht unwahrscheinlich ist, daß in Zukunft auch Contactwirkungen für die Technik anwendbar werden, so wollen wir die Vorschläge, welche man bis jetzt zu deren Benutzung gemacht hat, kurz mittheilen, bevor wir zur Beschreibung der Schwefelsäurefabrikation mit Hülfe der Säuren des Stickstoffs übergehen.

α. Darstellung der Schwefelsäure durch Contactwirkungen.

Der erste Vorschlag zur Darstellung der Schwefelsäure aus einem Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff durch Contactwirkung des Platins wurde von Philipps gemacht. Nach dessen Vorschrift soll schweflige Säure, welche durch Verbrennung von Schwefel erzeugt wird, mit einem Ueberschuß von atmosphärischer Luft gemengt, vermittelst eines Gebläses durch eine stark erhitzte, fast rothglühende Röhre von Gußeisen getrieben werden, in welcher sich Platinschwamm oder feiner zusammengewundener Platindraht befindet. Die gebildete dampfförmige Schwefelsäure wird mit dem Stickstoff und der überschüssigen Luft in einen langen aufrecht stehenden Cylinder aus Blei, der mit Kieselsteinen gefüllt ist, unten eingeführt, während oben Wasser einfließt, welches die Steine beständig feucht erhält. Indem die Gase im Cylinder in die Höhe steigen, condensirt sich die darin enthaltene Schwefelsäure, und fließt mit dem Wasser verbunden aus dem Cylinder ab. Die von der Säure befreiten Gase strömen in die Atmosphäre aus.

Da vorstehendes Verfahren schon allein wegen des großen, zur Beschaffung des Platins erforderlichen Capitals nicht mit Vortheil ausführbar sein würde, so hat man vorgeschlagen, dieses theuere Metall theilweise oder gänzlich durch andere Körper zu ersetzen. Piria hat zu diesem Zwecke die Anwendung von Bimsstein empfohlen, der mit einer Lösung von Platin imprägnirt und dann zur Zersetzung des Platinsalzes geglüht werden soll, so daß er überall einen dünnen Ueberzug von metallischem Platin erhält.

Schneider sowie auch Laming haben sich Apparate patentiren lassen, in welchen die Bildung der Schwefelsäure vermittelst Bimsstein bewirkt werden soll, der durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure präparirt ist. Der Bimsstein soll in aufrecht stehende mit einander zu einem System verbundene Röhren eingebracht werden, die man bis zu etwa 300° C. erwärmt und in welchen dann die mit überschüssiger Luft gemengte schweflige Säure circulirt.

Schmersahl und Bouk haben vorgeschlagen, ein Gemenge von schwefliger Säure, atmosphärischer Luft und Wasserdampf durch horizontale aus gebranntem Thon oder aus Gußeisen gefertigte Röhren, welche mit Asbest, Bimsstein oder anderen porösen Körpern gefüllt sind und stark erhitzt werden, zu leiten, und dann die dabei gebildete Schwefelsäure in passenden Apparaten zu condensiren.

Petrie will Schwefelsäure fabriciren, indem er ein bis zu 300° C. erhitztes Gemenge von schwefliger Säure und atmosphärischer Luft durch senkrechte Cylinder von gebranntem Thon oder emaillirtem Gußeisen führt, welche mit Kieselsteinen gefüllt sind, die fortwährend durch herabrieselndes Wasser benetzt werden.

Es scheint uns überflüssig, die in verschiedenen technischen Zeitschriften mitgetheilten Beschreibungen solcher Apparate hier zu reproduciren, da man dieselben auf den ersten Blick als unbrauchbar zu einer vortheilhaften Gewinnung von Schwefelsäure erkennt.

Auch die Anwendung von Kupferoxyd, Eisenoxyd und Chromoxyd, welche Körper nach der Entdeckung von Wöhler in schwacher Rothglühhitze mit größter Leichtig-

keit ein Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff in Schwefelsäure verwandeln, wurde in der Fabrik zu Oker am Harz ohne günstigen Erfolg versucht.

Die Fabrikation der englischen Schwefelsäure mit Hülfe der Säuren des Stickstoffs hat einen solchen Grad von Vollkommenheit erreicht, daß deren Verdrängung durch Processe von der Art der vorstehenden nicht erwartet werden kann. Dagegen ist es nicht unmöglich, daß es in Zukunft gelingen wird, die Contactwirkungen zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure, welche nicht mit Hülfe der Säuren des Stickstoffs ausführbar ist, mit Vortheil zu benutzen.

β. Darstellung der Schwefelsäure mit Hülfe der Säuren des Stickstoffs.

Wir haben weiter oben bei der theoretischen Betrachtung der Schwefelsäurebildung mit Hülfe der Säuren des Stickstoffs gesehen, daß der Proceß auf zwei verschiedene Weisen ausgeführt werden kann, nämlich entweder indem man schweflige Säure durch flüssige Salpetersäure hindurch leitet, oder indem man eine Säure des Stickstoffs gasförmig in der zu oxydirenden schwefligen Säure, welcher das nöthige Quantum von Sauerstoff und Wasserdampf beigemengt ist, vertheilt. Bis jetzt ist nur das letzte dieser Verfahren zur fabrikmäßigen Gewinnung der Schwefelsäure in Anwendung gebracht worden. Vor einigen Jahren hat sich aber Persoz ein auf den ersten der erwähnten Processe gegründetes Verfahren patentiren lassen, dessen wesentliche Momente wir nur ganz kurz andeuten wollen, weil es bis zum heutigen Tage nicht im Großen ausgeführt worden ist und wahrscheinlich auch nicht mit Vortheil ausgeführt werden kann.

Da die schweflige Säure bei diesem Verfahren den Druck der flüssigen Salpetersäure, durch welche sie hindurchströmen soll, überwinden muß, so kann sie nicht durch Verbrennung von Schwefel bei freiem Zug erzeugt werden. Persoz schlägt daher vor, die Verbrennung des Schwefels in einem geschlossenen Cylinder von Gußeisen oder gebranntem Thon vorzunehmen, unter welchem ein Feuerherd angebracht ist. Der Schwefel soll mittelst poröser Röhren aus gebranntem Thon, welche durch die Wand des Cylinders hindurchgehen, in denselben eingeführt werden. Diese Röhren sind im Inneren des Cylinders geschlossen. Sie werden mit Schwefel gefüllt, welcher schmilzt und hindurchschwitzt, sobald sie heiß geworden sind. Die nöthige Luft wird durch ein Gebläse in den Cylinder eingepreßt. An dem der Lufteinströmungsöffnung entgegengesetzten Ende des Cylinders ziehen die Gase durch ein Rohr ab, welches sie in verdünnte Salpetersäure einführt. Diese Säure befindet sich in einem Behälter, der geheizt werden kann, um sie fortwährend in einer Temperatur von etwa 100° C. zu erhalten. Sie wird von der hinein geleiteten schwefligen Säure reducirt und nach und nach durch die entstehende Schwefelsäure ersetzt, während die dabei gebildete Untersalpetersäure nebst der überschüssigen Luft in einen aufrecht stehenden, mit Coaks gefüllten Cylinder unten eingeführt und die erstere in demselben durch Einwirkung von herabrieselndem Wasser und von Sauerstoff wieder in Salpetersäure umgewandelt wird, die dann von Neuem zur Oxydation von schwefliger Säure dient.

Der Umstand, daß der Schwefel nicht bei freiem Zug, sondern vermittelst eingepreßter Luft unter höherem, als dem atmosphärischen Druck verbrannt werden muß, wird — wie leicht einzusehen ist — die Kosten und die Schwierigkeiten des Betriebs bedeutend erhöhen, und überdies werden jedenfalls ansehnliche Verluste von Material stattfinden, indem ein Theil der schwefligen Säure der Oxydation entgeht, ein Theil der Salpetersäure unzersetzt in der gebildeten Schwefelsäure zurückbleibt, und ein Theil der entstandenen Untersalpetersäure sich der Umwandlung in Salpetersäure entzieht und mit den rückständigen Gasen in die Atmosphäre entweicht. Diese Umstände machen es sehr unwahrscheinlich, daß vorstehendes Verfahren die jetzt übliche Fabrikationsmethode, welche wir nun näher betrachten wollen, mit Vortheil ersetzen kann.

Bei der letzteren wird — wie wir schon oben erwähnt haben — eine Säure des Stickstoffs gasförmig in der zu oxydirenden schwefligen Säure, welcher das nöthige Quantum von Sauerstoff und von Wasserdampf beigemengt ist, vertheilt. Da der Proceß durch Stickstoff nicht gehindert wird, so wendet man anstatt des reinen Sauerstoffs, der sehr kostspielig sein würde, atmosphärische Luft dabei an. Hierdurch wird bedingt, daß der nach Verbrauch des Sauerstoffs der Luft zurückbleibende Stickstoff aus dem Apparat entfernt werden muß, und in Folge davon erwächst dem Fabrikanten von Schwefelsäure die sehr wichtige und schwierige Aufgabe, die Verluste möglichst zu vermeiden, welche durch Entweichung eines Theils der nutzbaren Gase mit dem unbrauchbaren Stickstoff entstehen können.

Zur Erzeugung der schwefligen Säure wurde früher fast ausschließlich Schwefel verwendet; seit einigen Jahren arbeiten dagegen sehr viele der größten Fabriken mit Schwefelmetallen, nämlich mit Schwefelkies und an einigen Orten auch mit Kupferkies und Zinkblende.

Man hat auch vorgeschlagen, Schwefelwasserstoffgas zu benutzen, welches aus dem bei der Sodafabrikation abfallenden Schwefelcalcium durch Zersetzung mit einem anderen Nebenproduct dieser Fabrikation, nämlich mit Salzsäure oder auch mit Kohlensäure dargestellt werden soll. Die Anwendung der Kohlensäure wird voraussichtlich sehr große, wenn nicht unüberwindliche technische Schwierigkeiten darbieten, und der Anwendung der früher fast werthlosen, jetzt aber gut verkäuflichen Salzsäure steht entgegen, daß bei der Sodafabrikation eine weit geringere Menge davon gewonnen wird, als zur Zersetzung des abfallenden Schwefelcalciums erforderlich sein würde. Obiger Vorschlag hat daher keine Aussicht auf Erfolg.

Wir werden nun die Darstellung der Schwefelsäure aus Schwefel und aus Schwefelmetallen besonders betrachten und mit der ersteren beginnen.

β. 1. Die Darstellung der Schwefelsäure aus Schwefel.

Die Fabrikation der Schwefelsäure aus Schwefel, welche jetzt einen hohen Grad technischer Vollendung erreicht hat, trat wie jeder neue Industriezweig in sehr unvollkommener Weise in der zweiten Hälfte des siebenzehnten Jahrhunderts ins Leben. Man fing damals damit an, kleine Mengen von Schwefelsäure zu bereiten, indem man ein Gemenge von Schwefel und Salpeter vermittelst eines

eisernen Löffels in einen Glasballon von 100 bis 200 Liter Inhalt, in welchem sich Luft und etwas Wasser befanden, einführte und darin verbrannte. Die dadurch gebildete Schwefelsäure sammelte sich im Ballon an. Da Glasgefäße nur von sehr geringen Dimensionen angefertigt werden können, so war es unmöglich, auf diese Weise irgend erhebliche Mengen von Schwefelsäure darzustellen, und ein eigentlich fabrikmäßiger Betrieb konnte erst beginnen, als im Jahre 1774 Roebuk in Birmingham Bleikammern dazu einführte, welche man in beliebiger Größe construiren kann. Man schob in diese Bleikammern, deren Boden in der ersten Zeit mit Wasser und später mit verdünnter Schwefelsäure einige Zoll hoch übergossen wurde, mit Hülfe eines Wagens eiserne Schalen ein, die mit einem Gemenge von 100 Theilen Schwefel und 8 bis 12 Theilen Salpeter gefüllt waren. Dieses Gemenge liefert bei der Verbrennung schwefelsaures Salz, schweflige Säure und Stickstoffoxyd. Nachdem man es in der Kammer angezündet hatte, schloß man deren Thür so lange bis die Verbrennung vollendet und die neu gebildete Schwefelsäure von der am Boden befindlichen aufgenommen war. Darauf wurde die Thür und eine an der Decke der Bleikammer befindliche Klappe geöffnet, um die rückständigen, hauptsächlich aus Stickstoff bestehenden Gase durch frische Luft zu ersetzen. Nachdem dies geschehen, nahm man eine neue Operation vor. Sobald die am Boden der Kammer befindliche Säure eine genügende Stärke erreicht hatte, wurde sie theilweise abgezogen und durch Wasser ersetzt. Man erhielt bei diesem Verfahren aus 100 Theilen Schwefel eine Menge von verdünnter Schwefelsäure, welche 150 bis höchstens 200 Theilen concentrirter Säure von 66° Bé. oder 1,834 specif. Gew. entsprach und man konnte bei jeder Operation 1 Kilogramm Schwefel auf je 20 Cubikmeter Luft oder Kammerraum verbrennen. Eine Vermehrung des Schwefels im Verhältniß zum Kammerraum verminderte das Ausbringen an Schwefelsäure. Dieser Proceß wurde später dadurch verbessert, daß man die Verbrennung des Schwefels auf einem besonderen, unter der Bleikammer befindlichen, und mit derselben in Verbindung stehenden Herde vornahm, und daß man Wasserdampf anstatt des flüssigen Wassers in Anwendung brachte. Eine weitere sehr wesentliche Verbesserung des Verfahrens, durch welche es allein möglich geworden ist, dasselbe auf seine jetzige Stufe der Vollkommenheit zu bringen, wurde endlich dadurch erzielt, daß man die periodische Arbeit durch continuirliche ersetzte. Hierbei wird die Verbrennung des Schwefels auf einem besonderen, mit der Bleikammer durch einen Canal oder Schornstein in Verbindung stehenden Herd ohne Unterbrechung unterhalten, indem die nöthige Luft fortwährend durch Oeffnungen, welche sich in der Thür des Verbrennungsofens oder des sogenannten Schwefelofens befinden, einströmt, und die nicht condensirten Gase durch ein am Ende der Bleikammer oder des Bleikammersystems angebrachtes Abzugsrohr unaufhörlich in die Atmosphäre entweichen.

Nachdem man gefunden hatte, daß bei der Verbrennung eines Gemenges von Schwefel und Salpeter ein Theil der Salpetersäure bis zu Stickstoffoxydul, wahrscheinlich sogar bis zu Stickstoff reducirt wird und folglich verloren geht, weil diese beiden Körper bei der Schwefelsäurebildung unwirksam sind, so wurde dieses Verfahren aufgegeben, und man zersetzt nun den Salpeter durch Schwefelsäure in eisernen Töpfen, welche auf den Herd des Schwefelofens eingeschoben und durch

die Flamme des verbrennenden Schwefels geheizt werden, oder man führt Salpetersäure direct in die Bleikammern ein. Es ist auch der Vorschlag gemacht worden, salpetrige Säure zu benutzen, die durch Erhitzung von Zuckersyrup oder von Stärkemehl mit Salpetersäure in Retorten dargestellt werden kann. Dabei gewinnt man als Nebenproduct Oxalsäure, welche die Kosten der Salpetersäure zum Theil deckt. Allgemeinen Eingang hat dieses Verfahren niemals gefunden und wird jetzt gar nicht mehr ausgeführt, weil es sich nicht als vortheilhaft bewährt hat.

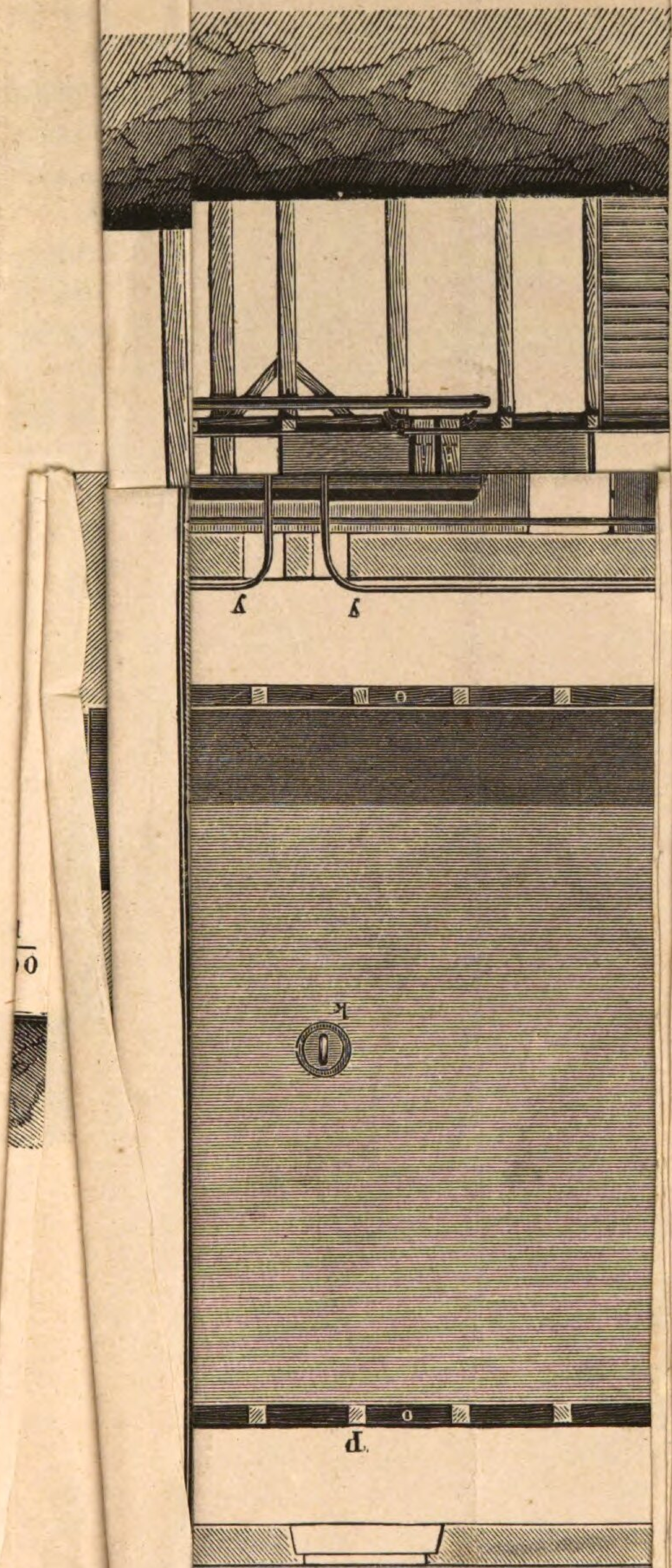
Wir wollen nun die Einrichtungen und Manipulationen beschreiben, welche zur Fabrikation der englischen Schwefelsäure dienen, und mit denjenigen beginnen, welche angewendet werden, wenn man die erforderliche Salpetersäure im Apparat selbst aus Salpeter und Schwefelsäure darstellt.

β 1. a. Die Fabrikeinrichtungen und Manipulationen bei der Arbeit mit Salpeter und Schwefelsäure.

Fig. 79 stellt den Grundriß, Fig. 80 den Längenaufriß, und Fig. 81 den durch den Schwefelofen oder Schwefelbrenner gehenden verticalen Querdurchschnitt einer kleinen Schwefelsäurefabrik dar, in welcher die Stickstoffverbindungen durch Zersetzung von Salpeter mit Schwefelsäure eingeführt werden, und welche auf eine tägliche Production von 1500 bis 1700 Kilogramm concentrirte Schwefelsäure von 1,834 specifischem Gewicht oder 66^0 Bé. berechnet ist. Identische Theile des Apparates sind in den drei, im Maßstab von $^1/_{100}$ der wirklichen Größe ausgeführten Zeichnungen mit gleichen Buchstaben versehen worden. *A* ist der aus guten gebrannten Thonsteinen gemauerte mit Eisenstangen *a* verankerte Schwefelbrenner. Vor dessen Stirnwand ist die starke Gußeisenplatte *b* angebracht, durch welche die vier Anker gesteckt sind. Die bei *a* sichtbaren Keile dienen um die Platte dicht an das Mauerwerk zu drücken. An der Hinterwand des Ofens befindet sich eine ähnliche Platte, so daß die ganze Mauerung mit Hülfe der Anker fest verspannt wird. Die vordere Platte ist mit einer Thür versehen, durch welche man die Beschickung einbringt, und in der sich Oeffnungen zur Zuführung der nöthigen Luft befinden. Die Größe dieser Oeffnungen wird genau nach Bedürfniß geregelt, indem man dieselben mit eingeschobenen Eisenstücken theilweise sperrt.

Der Schwefel wird regelmäßig nach Ablauf von je einer Stunde auf die gußeiserne Platte *c* aufgetragen, unter welcher sich ein Rost *z* befindet, um sie bei Beginn des Processes heizen zu können. Dadurch erreicht man den Vortheil, daß die Operation nach stattgehabten Unterbrechungen rasch wieder in guten Gang gebracht werden kann. Unumgänglich nöthig ist aber diese Heizvorrichtung nicht, und fehlt daher in vielen Fabriken. Die Platte *c* ist dann dicht untermauert. Die Zersetzung des Salpeters durch Schwefelsäure wird in gußeisernen Töpfen *d* vorgenommen. Man füllt dieselben außerhalb des Ofens mit den Materialien und bringt sie dann unmittelbar nach dem Schwefel hinein.

Die Gase, welche sich durch Verbrennung des Schwefels und durch Zersetzung des Salpeters bilden, strömen mit Luft gemengt durch den verticalen, gemauerten



und mit Ankern *e* versehenen Canal *B* nach der ersten Bleikammer. Die Verbindung dieser Kammer mit dem Canal wird durch das gußeiserne Knierohr *C* hergestellt. Das Blei der Kammerwand ist bei *f* über das Rohr hingezogen, und mit Hülfe der beiden durch Schrauben verbundenen Hälften eines eisernen Ringes fest aufgedrückt, nachdem die Fuge mit gutem Oelkitt verstrichen wurde.

Bei *g* ist das Knierohr mit einer durch Schrauben befestigten Platte geschlossen und die Fuge ebenfalls verkittet. Diese Platte wird von Zeit zu Zeit abgenommen, um die fremden Körper, welche staubförmig von den Gasen aus dem Schwefel in das Rohr übergeführt worden sind, herauszuschaffen.

Die gesammte soeben beschriebene Einrichtung muß solid und mit Sorgfalt construirt sein, so daß nur allein durch die Thür eine Communication des inneren Raumes mit der Atmosphäre möglich ist, weil der Erfolg der Operation von der genauesten Regelung des Luftzuflusses abhängt.

Aus dem Rohr *C* gelangen die Gase bei *f* in die erste Bleikammer *D*, in welcher sich die Hauptmenge der Schwefelsäure bildet und verdichtet. Diese Kammer ist 22 Meter lang, 7 Meter breit und $5^1/_2$ Meter hoch.

Die Gase, welche sich nicht in derselben verdichten, ziehen an dem der Einflußöffnung entgegengesetzten Ende der Kammer unten durch das Bleirohr *E* ab, welches sie in die zweite Kammer *F* oben einführt. Die letztere ist nur 7 Meter lang, $3^1/_4$ Meter breit und $3^1/_4$ Meter hoch. Aus ihr strömen die Gase wiederum an dem der Einflußöffnung entgegengesetzten Ende unten aus, und gelangen durch das Bleirohr *G* oben in die dritte Kammer *H*. Diese hat dieselbe Höhe und Breite wie die zweite Kammer, aber ihre Länge beträgt nur 5 Meter. Aus ihr zieht der Rest der Gase ebenfalls an dem der Einflußöffnung entgegengesetzten Ende unten ab und gelangt durch den Canal *J*, in welchem sich noch eine geringe Menge von Schwefelsäure verdichtet, in das verticale Abzugsrohr *K*. Dieses sendet die nicht condensirten Gase, welche hauptsächlich aus dem Stickstoff der zugeführten Luft bestehen und außerdem überschüssigen Sauerstoff und noch etwas schweflige Säure sowie bei gutem Gange der Operation einen großen Theil der salpetrigen Säure oder Untersalpetersäure enthalten, in die Atmosphäre. Um die Farbe der Gase beobachten zu können, werden in das Abzugsrohr und in die Verbindungsrohre je zwei Glasscheiben einander gegenüber oder je ein vollkommener Glascylinder vom Durchmesser des zugehörigen Rohres eingesetzt.

Das Abzugsrohr ist bei *h* mit einer Spalte versehen, in welche Schieber aus Blei von verschiedener Breite eingeschoben werden können, um es dadurch so viel zu sperren, als zur gehörigen Regelung des Gasausflusses erforderlich ist.

Anstatt der Schieber kann auch eine kastenförmige Erweiterung des Abzugsrohres dienen, welche durch einen mit Löchern versehenen horizontalen Boden in zwei Abtheilungen getheilt ist. In diesem Boden befinden sich Oeffnungen, deren Gesammtfläche dem Querschnitt des Abzugsrohres gleich ist. Die Gase, welche in die untere Abtheilung einströmen, finden ihren Ausweg nur durch diese Oeffnungen. Der Zug kann also regulirt werden, indem man die erforderliche Anzahl derselben schließt. Dies geschieht mit Deckeln, welche durch eine in der oberen Abtheilung des Kastens angebrachte Thür eingeführt werden.

Um die Sperrung des Abzugsrohres durch heftige Winde zu verhindern, um-

giebt man seine Mündung mit einem weiteren, oben und unten offenen Cylinder *L*. In manchen Fabriken läßt man die Gase durch einen Schornstein absaugen, mit welchem die letzte Bleikammer in Verbindung gebracht wird.

Die Decke jeder Bleikammer hat eine Oeffnung *i*, welche durch einen Deckel geschlossen wird, der in eine mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure gefüllte Rinne eingesetzt ist. Fig. 82 giebt ein Bild dieser Einrichtung. Dieselbe dient um die Beschaffenheit der Gase zu beobachten und daraus den Gang des Processes zu beurtheilen. Außerdem wird bei Unterbrechungen des Betriebs durch Abnehmen dieser Deckel die Auslüftung der Bleikammer beschleunigt. Die Decke der ersten Kammer hat wegen ihrer bedeutenden Größe in der Mitte eine zweite, etwas weitere Oeffnung *k*, die nur zum Auslüften dient. Außerdem ist in einer Seitenwand jeder Bleikammer nahe über dem Boden eine etwa 1 Meter hohe und ebenso breite Oeffnung angebracht, durch welche man hineingehen kann. Dabei dienen zum Schutze gegen die im Bassin befindliche Säure Stiefeln aus dünnen Bleitafeln. Diese Oeffnung wird während des Betriebs durch einen aus Brettern gefertigten und mit Blei überzogenen Vorsatz geschlossen, der vermittelst einer Verspreizung an das Blei der Kammerwand, welches um einen hölzernen Rahmen gebogen ist, gedrückt wird. Die Fuge zwischen dem Vorsatz und der Kammerwand wird mit Oelkitt verstrichen, den man gewöhnlich aus Pfeifenerde und dem Bodensatz, welcher sich bei der Raffination des Rüböls bildet, bereitet.

Fig. 82.



Noch ist zu erwähnen, daß die erste Kammer in einer Seitenwand, der Einströmungsöffnung der Gase gegenüber, mit einer kleinen Oeffnung von etwa 0,03 Meter Durchmesser versehen ist, welche durch einen Stöpsel aus gebranntem Thon geschlossen wird, und die man, wie wir später sehen werden, zur Beobachtung des Processes benutzt.

Wie die Kammern, so sind auch deren Verbindungsrohre, wie man bei *l* sieht, mit Oeffnungen versehen, welche zur Beobachtung der Gase dienen. An Stellen, an welchen sich kein Wasserverschluß anbringen läßt, werden die Deckel dieser Oeffnungen mit Oelkitt gedichtet.

Jedes Verbindungsrohr und auch das Abzugsrohr *K* hat an seiner tiefsten Stelle, wie es bei *m*, Fig. 80, ersichtlich ist, eine durch Hammerschläge ausgetriebene Vertiefung, die in ein aufsteigend und absteigend gebogenes und durch seinen flüssigen Inhalt gesperrtes Röhrchen ausmündet. Aus demselben tropft ein Theil der Säure, welche sich im Verbindungsrohr verdichtet, ab und wird in einem Glasgefäß gesammelt. Nach der Beschaffenheit dieser Säure beurtheilt man ebenfalls den Gang der Operation.

Jede der Bleikammern ist, wie man bei *n*, Fig. 80, sieht, mit einem Ueberlauf versehen, so daß die Säure aus der dritten Kammer in die zweite, aus dieser in die erste und aus dieser in einen der Behälter *M* continuirlich, in dem Maße wie sie sich verdichtet, abläuft und in allen Kammern auf unveränderlichem Niveau bleibt.

Die Behälter *M*, welche aus Bleitafeln gefertigt und in Holzkasten eingesetzt sind, dienen zur Ermittelung der producirten Menge von Schwefelsäure. Zu die-

sem Zwecke ist die Einrichtung getroffen, daß man die Säure, welche aus der ersten Bleikammer abfließt, durch eine kleine verschiebbare Rinne jedem der beiden Behälter abwechselnd zuführen kann. Während der eine dieser Behälter gefüllt wird, läßt man die Säure aus dem anderen ablaufen. Beide haben vollkommen gleiche Dimensionen, und sind mit Maßstäben und Schwimmern versehen, die zur Beobachtung der Höhe der täglich zufließenden Säure dienen, aus welcher leicht das Volum durch Multiplication mit der Grundfläche des Behälters gefunden wird. Man braucht dann bei jeder Messung nur noch den Aräometergrad zu beobachten, um durch einfache Rechnung die Menge der gewonnenen Schwefelsäure zu finden.

Bei dieser Einrichtung ist es nicht rathsam, die Säure direct aus den Behältern durch Hähne abfließen zu lassen, weil man dann Gefahr laufen würde, die Productionsmenge unrichtig zu beobachten, wenn etwa die Hähne in Folge von Abnutzung oder auch von Unaufmerksamkeit beim Schließen während der Speisung der Behälter Säure abtropfen lassen. Wir halten es deshalb für besser, die Säure mit Hülfe von Hebern abzuziehen. Die dazu dienende Einrichtung ist durch Fig. 83 (a. f. S.) im Maßstab von $1/_{25}$ der wirklichen Größe dargestellt.

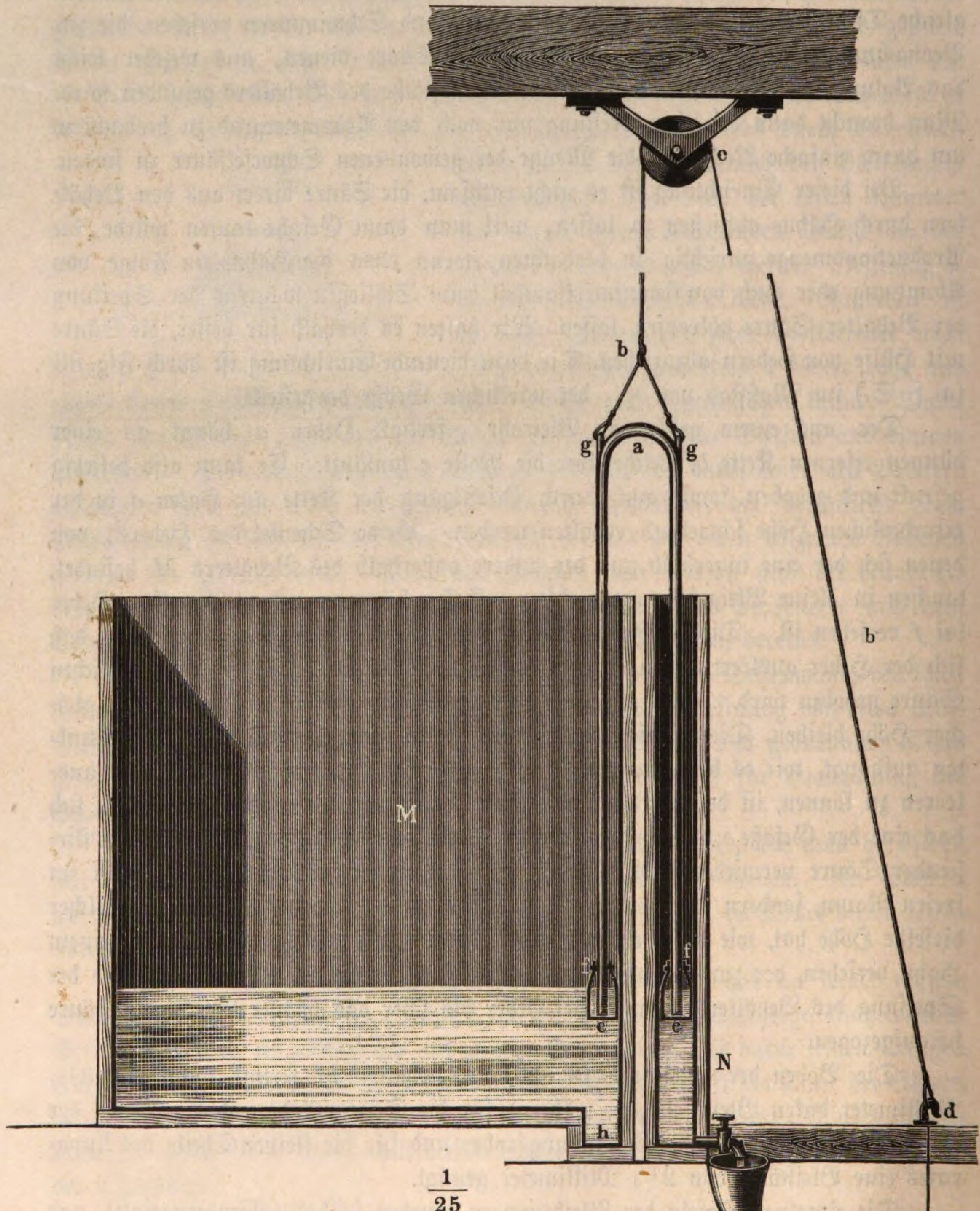
Der aus einem gebogenen Bleirohr gefertigte Heber *a* hängt an einer dünnen eisernen Kette *b*, welche über die Rolle *c* hinläuft. Er kann also beliebig gesenkt und gehoben, sowie auch durch Befestigung der Kette am Haken *d* in der erforderlichen Höhe schwebend erhalten werden. Beide Schenkel des Hebers, von denen sich der eine innerhalb und der andere außerhalb des Behälters *M* befindet, tauchen in kleine Bleigefäße *e* ein, die an Haken hängen, mit welchen der Heber bei *f* versehen ist. Die Flüssigkeit, welche diese Gefäße enthalten, verhindert, daß sich der Heber ausleert, wenn er über das Niveau der im Behälter *M* befindlichen Säure gehoben wird. Dazu müssen aber die beiden Gefäße *e* beständig in gleicher Höhe bleiben. Dies erreicht man leicht, indem man den Heber an zwei Punkten aufhängt, wie es bei *g* dargestellt ist. Um den Behälter *M* vollständig ausleeren zu können, ist dessen Boden mit einer Vertiefung *h* versehen, in welche sich das eine der Gefäße *e* vollständig einsenkt. Damit nun das Verspritzen von ausfließender Säure vermieden wird, schwebt der andere Schenkel des Hebers nicht im freien Raum, sondern in einem engen mit Blei ausgefütterten Kasten *N*, welcher dieselbe Höhe hat, wie der Behälter *M*. Dieser Kasten ist am Boden mit einem Hahn versehen, der zur Regulirung des Abflusses der Säure dient. Während der Speisung des Behälters *M* wird der Heber bis über das höchste Niveau der Säure heraufgezogen.

Die Boden der Bleikammern und die Behälter *M* fertigt man von $3^1/_2$ Millimeter dicken Bleitafeln an, während für die Seitenwände und die Decken der ersteren sowie auch für die Verbindungsrohre und für die kleinen Theile des Apparates eine Bleistärke von $2^1/_4$ Millimeter genügt.

Die einzelnen Tafeln der Bleikammern wurden früher zusammengefalzt und durch Kitt gedichtet, oder auch mit Zinnloth durch den Löthkolben verlöthet. Jetzt schmilzt man dieselben allgemein nach dem von Debassin de Richemont angegebenen vortrefflichen Verfahren vermittelst einer Wasserstoffgasflamme ohne Anwendung von Loth zusammen. Dadurch wird nicht nur eine erhebliche Ersparung an Zeit und Kosten, sondern auch eine weit größere Dauerhaftigkeit des Apparates

erzielt, welcher, wenn er mit Zinn gelöthet ist, sehr bald durch die Säure an den Löthstellen angefressen wird.

Fig. 83.



Bei der Construction der Bleikammern, deren Seitenwände und Decken von einem Balkengerüste getragen werden, verfährt man auf folgende Weise: Auf der durch starke Bohlen gebildeten ebenen Fläche, welche die Kammern tragen soll,

werden zunächst die zum Boden derselben bestimmten Bleitafeln an der gehörigen Stelle ausgebreitet, und mit hölzernen Schlägeln glatt aufgetrieben, so daß jede folgende Platte die vorhergehende mit ihrem Rande etwa 5 Millimeter breit deckt. Dieser übergreifende Rand wird dann vermittelst einer spitzen Gasflamme, die man rasch daran wegführt, an die andere Bleitafel festgeschmolzen.

Nachdem auf diese Weise alle Bleitafeln, welche den Boden der Kammer bilden sollen, zu einer einzigen großen Platte vereinigt worden sind, biegt man den Rand derselben an allen vier Seiten etwa 0,25 Meter hoch senkrecht in die Höhe, wodurch ein Bassin gebildet wird, welches zur Aufnahme der erzeugten Schwefelsäure bestimmt ist. Bevor man nun zur Errichtung der Seitenwände der Kammer schreitet, wird der fertige Boden, um ihn gegen Beschädigung bei den weiteren Arbeiten zu schützen, mit einer Schicht von Stroh belegt, welche man mit Bohlen überdeckt. Darauf wird die zur Stütze der Seitenwände bestimmte Zimmerung aufgeschlagen. Man wendet dabei verschiedene Constructionen an, von denen eine sehr einfache und billige aus unseren Rissen ersichtlich ist. Vier Schwellen, welche wir mit *o* bezeichnet haben, werden außen um den aufgebogenen Rand des Bassins jeder Bleikammer herumgelegt, so daß sie demselben als Widerlage dienen. Dann werden die Säulen *p* nebst den das Gerüst gegen Verschiebung schützenden Streben *q* auf die Schwellen, in welche sie durch Zapfen eingreifen, aufgesetzt, und vorläufig durch daran genagelte Latten und durch Verspreizung festgehalten. Nachher legt man die vier Soosen *r*, welche ebenfalls durch Verzapfungen mit den Säulen und Streben verbunden werden, über diese hinweg. Nachdem dies alles vollendet ist, schreitet man zur Anfertigung der Seitenwände der Kammer. Da die Vereinigung der Bleitafeln mittelst der Gasflamme weit leichter und rascher in horizontaler als in verticaler Lage von Statten geht, so werden die kurzen Seitenwände der großen sowie alle Seitenwände der kleinen Bleikammern in horizontaler Lage, in ihrer ganzen Größe, vollständig hergestellt, und dann aufgerichtet. Die langen Seitenwände der großen Kammer richtet man aber wegen ihrer bedeutenden Größe in zwei oder drei Theilen auf. Dann vereinigt man alle in ihrer definitiven Lage befestigten Stücke durch verticale Löthnähte zu einem Ganzen. Diese Arbeiten werden auf folgende Weise ausgeführt:

Auf dem mit Stroh und Bohlen belegten Boden der Bleikammer wird eine solide ebene Bretterwand gefertigt, welche der Bleiwand als Unterlage dienen soll. Diese Holzwand legt man so, daß die Kante, welche der unteren horizontalen Grenze der Bleiwand entsprechen soll, überall dicht an dem aufgebogenen Rande des Bassins hinwegläuft, so daß die Bleiwand sehr leicht durch eine Umdrehung ihrer Unterlage um die erwähnte Kante als Achse in ihre richtige Lage gehoben werden kann. Auf dieser Unterlage wird die Bleiwand in derselben Weise zusammen gelöthet, welche wir bereits oben bei der Construction des Bodens der Kammern beschrieben haben. An der Höhe der Wand giebt man etwa 0,1 Meter zu, weil ein Streif von dieser Breite über die Soose *r* hingebogen und auf dieselbe festgenagelt werden muß. Nachdem die Löthung vollendet, zeichnet man die Linien auf die Bleiwand, welche nach deren Aufrichtung von je einer Kante der sämmtlichen Säulen *p* gedeckt werden, und schmilzt dann auf diese Linien in Entfernungen von je

0,6 Meter senkrecht auf der Wand stehende Bleilappen (Laschen) von ungefähr 0,1 Meter Länge und Breite fest.

Nachdem dies geschehen, wird zur Vermeidung des Herabsinkens beim Aufrichten das obere Ende der Bleiwand um die Unterlage herumgebogen und an derselben befestigt. Dann zieht man die Bleiwand mit der Unterlage an zwei über Rollen oder Flaschenzügen laufenden Stricken auf, und drückt sie in richtiger Lage dicht an die Säulen der Zimmerung an. Die an der Bleiwand befestigten Laschen legen sich gegen die Säulen, und werden auf denselben durch Nägel befestigt. Darauf biegt man die obere Kante der Bleiwand von der Unterlage ab und über die Soose der Zimmerung hin, und nagelt sie auf der letzteren fest. Nun wird die Unterlage fortgenommen und an eine andere Stelle gebracht, um dort auf gleiche Weise zur Errichtung eines neuen Theils der Kammerwände zu dienen. Nachdem die Seitenwände vollständig aufgerichtet sind, vereinigt man die einzelnen Theile derselben mittelst der Gasflamme, wobei die Löthung unten begonnen und nach oben fortgeführt wird. Auf solche Weise läßt sich ohne große Schwierigkeit eine gute senkrechte Löthung herstellen, da man durch einige Uebung die Flamme so führen lernt, daß das schmelzende Blei nicht herabfällt, vielmehr von der unterhalb bereits gebildeten Löthnaht zurückgehalten wird und mit derselben zusammenfließt, indem es sie erhöht. Sobald die Seitenwände vollendet sind, wird die Decke der Kammer hergestellt. Dazu bringt man Böcke hinein, auf welche in der Höhe der Decke ein Bretterboden gelegt wird. Auf denselben breitet man die Bleitafeln, welche die Decke bilden sollen, aus, und läßt sie 0,05 Meter über den umgebogenen Rand der Seitenwände hingreifen. Dann werden sie unter sich und mit jenem Rand durch Schmelzung mittelst der Gasflamme zu einem Stück vereinigt. Darauf versieht man auch die Decke mit Reihen von senkrecht stehenden Laschen, welche mit den kurzen Seitenwänden der Kammer parallel laufen, in derselben Weise, wie es für diese angegeben worden ist. An jede dieser Reihen wird ein Balken *s* angelegt, der mit seinen beiden Enden auf den Soosen *r* aufliegt, und an welchen man die Laschen festnagelt. So wird also die Bleidecke von jenen Balken getragen. Um Senkungen derselben vorzubeugen, legt man einen starken Träger *t* über die Mitte der Balken hinweg, an dem man letztere mit eisernen Klammern befestigt. Der Träger selbst wird am Dachgebälke aufgehängt. Darauf entfernt man die Holzgerüste aus der fertigen Kammer.

Bei der beschriebenen Construction sind die Seitenwände vom Bassin getrennt, tauchen aber in die darin enthaltene Säure ein, um den inneren Raum abzusperren. Zwischen den Seitenwänden der Kammer und denen des Bassins ist die Säure der atmosphärischen Luft ausgesetzt. Man hat nun beobachtet, daß dadurch die Bleiwände an der Oberfläche der Schwefelsäure rasch angefressen werden, wenn diese eine erhebliche Menge von Salpetersäure enthält, was bei fehlerhaftem Betrieb häufig vorkommt. Um diese schädliche Wirkung der Luft zu vermeiden, löthet man in vielen Fabriken die Seitenwände mit dem Bassin zusammen, so daß sich alle Säure im inneren abgeschlossenen Raum befindet. Bei richtiger Leitung des Fabrikbetriebs ist dieses Schutzmittel unnöthig.

Der erforderliche Wasserdampf wird in einem Dampfkessel aus Eisenblech erzeugt, der in den Figuren 79 und 80 mit *N* bezeichnet ist. Wir ziehen dabei den niederen

Druck von $1^1/_2$ bis zu 2 Atmosphären dem Hochdruck vor, weil bei Hochdruck die Dampfmenge durch Stellung der Hähne weniger leicht regulirt werden kann. Dazu kommt, daß Kessel für geringen Druck weniger kosten. Der Dampfkessel muß mit Wasserstandszeiger, Sicherheitsventil und Manometer, welches aus einer U-förmig gebogenen, offenen, Quecksilber enthaltenden Glasröhre gefertigt sein kann, versehen werden. Der Wasserzufluß läßt sich sehr einfach durch das verticale kupferne Rohr *u*, Fig. 80, bewirken, welches bis zum Dachgebälke reichend eine mehr als genügende Höhe bekommen kann, um die für den beabsichtigten Dampfdruck nöthige Wassersäule aufzunehmen. Dieses Rohr, welches oben trichterförmig erweitert ist, wird aus dem Reservoir *O* mit Wasser gespeist. Zur Regulirung des Zuflusses dient das am Balancier *v* hängende Ventil *w*, welches sich öffnet, wenn im Dampfkessel der Schwimmer *x* mit dem Wasserstand sinkt, und welches sich schließt, sobald derselbe wieder genügend steigt.

Der Dampf gelangt durch die kupfernen Röhren *y* von etwa 0,05 Meter Weite in die Bleikammern. Er strömt in der Nähe der Gase und in der Richtung ihrer Bewegung ein. Vor der Wand der Bleikammer endigt jede Kupferröhre mit einem Durchgangshahn, der zur Regulirung des Dampfzuflusses dient, und deshalb mit Gradbogen und Zeiger versehen ist. Das andere Ende des Hahns ist mit einem Bleirohr verbunden, welches einige Decimeter in die Bleikammer hineinragt, in deren Wand es mit Hülfe der Gasflamme eingeschmolzen wurde. In manchen Fabriken zieht man es vor, den Dampf in die Verbindungsrohre unmittelbar vor deren Mündung einzuführen, in der Meinung, dadurch seine Vermengung mit den Gasen und den Zug zu befördern. Auch bringt man zuweilen in der Absicht, Brennmaterial zu ersparen, den Dampfkessel über der Flamme des Schwefels an, so daß er durch diese geheizt wird. Dadurch wird die mit dem Gasgemenge in die Bleikammer gelangende Wärmemenge entsprechend vermindert, was den Gang der Operation in kleinen Fabriken besonders in der kalten Jahreszeit beeinträchtigen kann. Außerdem finden bei dieser Einrichtung häufige Betriebsstörungen Statt, indem der Kessel leicht schadhaft wird. Deshalb kann die Heizung des Dampfkessels durch die Flamme des Schwefels nur an Orten vortheilhaft sein, wo das Brennmaterial theuer ist, oder wo ein warmes Klima die Verminderung der Wärmemenge, welche die Gase begleitet, unschädlich, unter Umständen selbst nützlich macht.

Wir brauchen kaum zu bemerken, daß die Größe der soeben beschriebenen Fabrikeinrichtung keine nothwendige, vielmehr eine im Verhältniß zur beabsichtigten Production wechselnde ist. Je größer der Apparat, um so geringer sind die Kosten desselben im Verhältniß zur Production, und um so vortheilhafter ist der Betrieb. Man findet deshalb an vielen Orten, wo sehr bedeutende Mengen von Schwefelsäure fabricirt werden, namentlich in England, Bleikammern von weit größeren Dimensionen, als wir oben angegeben haben. In diesem Falle ist es dann rathsam, anstatt eines entsprechend vergrößerten Schwefelbrenners, zwei kleinere anzubringen, welche abwechselnd beschickt werden. Dadurch erzielt man eine gleichmäßiger bleibende Zusammensetzung des Gasgemenges, indem das Verhältniß der Menge des verbrennenden Schwefels zur einströmenden Luft weniger schwankt.

Die von uns beschriebene Construction des Schwefelbrenners erfordert, daß

bei jeder neuen Beschickung die Thür längere Zeit offen gehalten werde. In Folge davon vermehrt sich der Zufluß der Luft gerade in der Zeit, in welcher die Verbrennung des Schwefels aufgehört hat. Dadurch wird offenbar die Bildung eines normalen Gasgemenges von immer gleichbleibender Zusammensetzung beeinträchtigt und in Folge davon entstehen Nachtheile im Betrieb. Es sind deshalb verschiedene Vorschläge für andere Constructionen der Schwefelbrenner gemacht worden, durch welche indessen der bezeichnete Fehler nicht vollkommen beseitigt werden konnte, oder die wegen neuer Mängel und Schwierigkeiten keinen Eingang gefunden haben. Wir erwähnen deshalb nur kurz die wichtigsten dieser Vorschläge.

Kuhlmann wendet Schwefelbrenner an, deren wesentlicher Theil aus vier gußeisernen Retorten von der Form der zur Darstellung von Leuchtgas gebräuchlichen besteht. Sie sind vorn mit Thüren zum Einbringen des Schwefels, welche Luftlöcher haben, und hinten mit Röhren zur Ableitung der Gase versehen. Die Gase gelangen aus diesen Retorten zunächst in eine große Vorkammer, in welcher sie ein gleichförmigeres Gemenge bilden und Flugstaub sowie Schwefel, wenn Sublimation eingetreten ist, absetzen.

Petrie hat einen Brenner empfohlen, bei dem das Einbringen des Schwefels durch eine Thür, welche geöffnet werden muß, ganz vermieden wird. Der Schwefel gelangt durch einen Rumpf oder Trichter, welcher auf einem geneigten Rost über dem Brennraum steht, in den Brenner. Die darunter hinziehende Flamme bringt den Schwefel unten zum Schmelzen, so daß derselbe nach und nach herabfließt, während der Rumpf beständig mit neuem Schwefel voll erhalten wird. Vorn ist eine mit Luftlöchern versehene Thür im Brenner angebracht, die nur zur Reinigung desselben geöffnet wird. Bei dieser Einrichtung ist der Verbrauch von Schwefel nicht gleichmäßig zu erhalten; auch wird der Schwefel leicht durch Ueberhitzung zähe und fließt dann nicht gut ab. Diese Umstände stehen der Einführung des Petrie'schen Brenners entgegen.

Endlich hat H. Blair einen Brenner construirt, der aus drei Abtheilungen besteht. In der ersten Abtheilung verbrennt nur ein Theil des Schwefels; der Rest verflüchtigt sich und gelangt mit der gebildeten schwefligen Säure in die zweite Abtheilung, in welche man die nöthige Luft einführt und in der die Verbrennung des Schwefels vollendet wird. Von da strömen die heißen Gase in die dritte Abtheilung, in welcher die Zersetzung des Salpeters mit Schwefelsäure vor sich geht. Bei dieser Einrichtung kann man den sämmtlichen für einen ganzen Tag nöthigen Schwefel auf einmal in den Brenner einbringen, indem die Menge desselben, welche in der ersten Abtheilung verbrennt, durch den genau zu regelnden Luftzufluß bestimmt wird. Da man auch die Luftmenge für die zweite Abtheilung genau regeln kann, so würde eine ganz gleichmäßige Speisung mit Schwefel und ein gleichbleibendes Verhältniß zwischen schwefliger Säure und Sauerstoff zu erreichen sein, wenn nicht die Menge des Schwefels, welche sich in der ersten Abtheilung verflüchtigt, von der Temperatur abhängig wäre, die nicht ganz gleichförmig erhalten werden kann. Auch dieser Brenner hat noch keine Verbreitung gefunden.

Wenn die erforderliche Salpetersäure nicht im Schwefelbrenner selbst durch Zersetzung von Salpeter mit Schwefelsäure gasförmig entwickelt, vielmehr fertig ge-

bildet in die Bleikammern eingeführt werden soll, so sind besondere Einrichtungen nöthig, welche wir jetzt betrachten wollen.

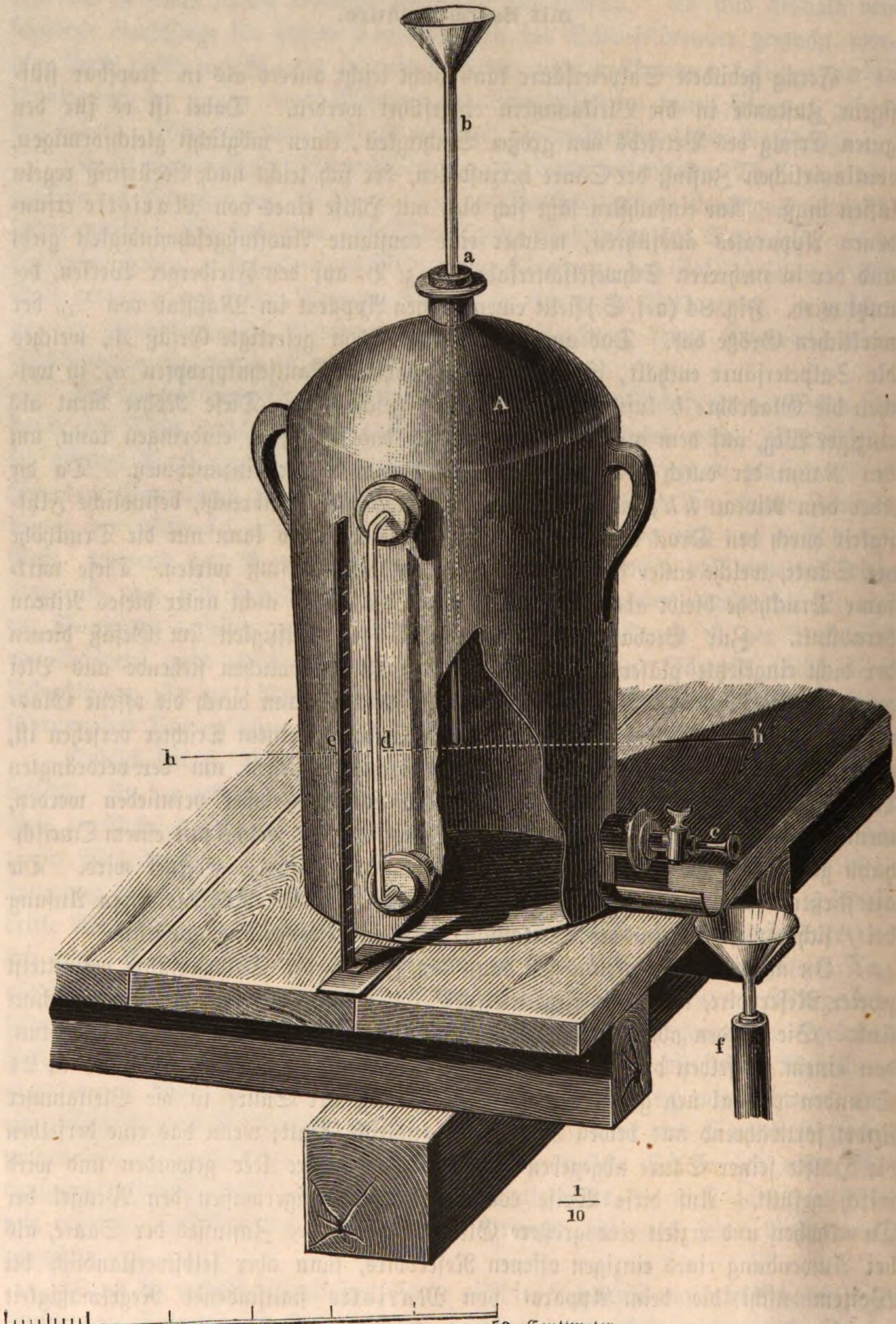
β. 1. b. Die Fabrikeinrichtungen und Manipulationen bei der Arbeit mit Salpetersäure.

Fertig gebildete Salpetersäure kann nicht leicht anders als in tropfbar flüssigem Zustande in die Bleikammern eingeführt werden. Dabei ist es für den guten Erfolg des Betriebs von großer Wichtigkeit, einen möglichst gleichförmigen, continuirlichen Zufluß der Säure herzustellen, der sich leicht nach Bedürfniß regeln lassen muß. Am einfachsten läßt sich dies mit Hülfe eines von Mariotte erfundenen Apparates ausführen, welcher eine constante Ausflußgeschwindigkeit giebt und der in mehreren Schwefelsäurefabriken, z. B. auf den Freiberger Werken, benutzt wird. Fig. 84 (a. f. S.) stellt einen solchen Apparat im Maßstab von $^1/_{10}$ der wirklichen Größe dar. Das aus gebranntem Thon gefertigte Gefäß *A*, welches die Salpetersäure enthält, ist mit dem durchbohrten Kautschukpfropfen *a*, in welchen die Glasröhre *b* luftdicht eingesteckt ist, geschlossen. Diese Röhre dient als einziger Weg, auf dem atmosphärische Luft in das Gefäß *A* eindringen kann, um den Raum der durch den Hahn *c* ausfließenden Säure einzunehmen. Da die über dem Niveau *h h'*, bis zu welchem die Glasröhre herabreicht, befindliche Flüssigkeit durch den Druck der Atmosphäre getragen wird, so kann nur die Druckhöhe der Säure, welche unter diesem Niveau ist, auf den Ausfluß wirken. Diese wirksame Druckhöhe bleibt aber constant, so lange die Säure nicht unter dieses Niveau herabsinkt. Zur Beobachtung des Standes der Flüssigkeit im Gefäß dienen der dicht eingesetzte gläserne Niveauzeiger *d* und der daneben stehende aus Blei gefertigte Maßstab *e*. Die Nachfüllung des Gefäßes kann durch die offene Glasröhre *b*, welche zu diesem Zweck am oberen Ende mit einem Trichter versehen ist, geschehen. Dabei ist der Pfropf *a* etwas heraus zu ziehen, um der verdrängten Luft den Ausfluß zu gestatten; diese Manipulation kann aber vermieden werden, wenn man eine zweite enge Röhre in den Pfropf einsteckt, welche mit einem Quetschhahn geschlossen und nur während der Füllung des Gefäßes geöffnet wird. Die ausfließende Säure gelangt durch gläserne oder thönerne Röhren, deren Anfang bei *f* sichtbar ist, in eine der Bleikammern auf die Vertheilungsapparate.

In mehreren Fabriken regelt man den Zufluß der Salpetersäure vermittelst zweier Reservoire, welche in Fig. 85 (a. S. 347) dargestellt und mit *E* bezeichnet sind. Sie werden abwechselnd gefüllt, indem man nach Ablauf von je 12 Stunden einem derselben die nöthige Salpetersäure zuführt, so daß also jedes in 24 Stunden einmal neu gefüllt wird. Der Zufluß der Säure in die Bleikammer findet fortwährend aus beiden Reservoiren zugleich Statt; wenn das eine derselben die Hälfte seiner Säure abgegeben hat, so ist das andere leer geworden und wird frisch gefüllt. Auf diese Weise compensirt man einigermaßen den Wechsel der Druckhöhen und erzielt eine größere Gleichförmigkeit des Zuflusses der Säure, als bei Anwendung eines einzigen offenen Reservoirs, kann aber selbstverständlich bei Weitem nicht die beim Apparat von Mariotte stattfindende Regelmäßigkeit erreichen.

Die eingeführte Salpetersäure muß im Inneren der Bleikammer auf eine große Oberfläche ausgebreitet werden, um sie der Einwirkung der schwefligen Säure genügend auszusetzen. Dazu dienen Cascadenapparate, welche aus cylinderförmigen

Fig. 84.




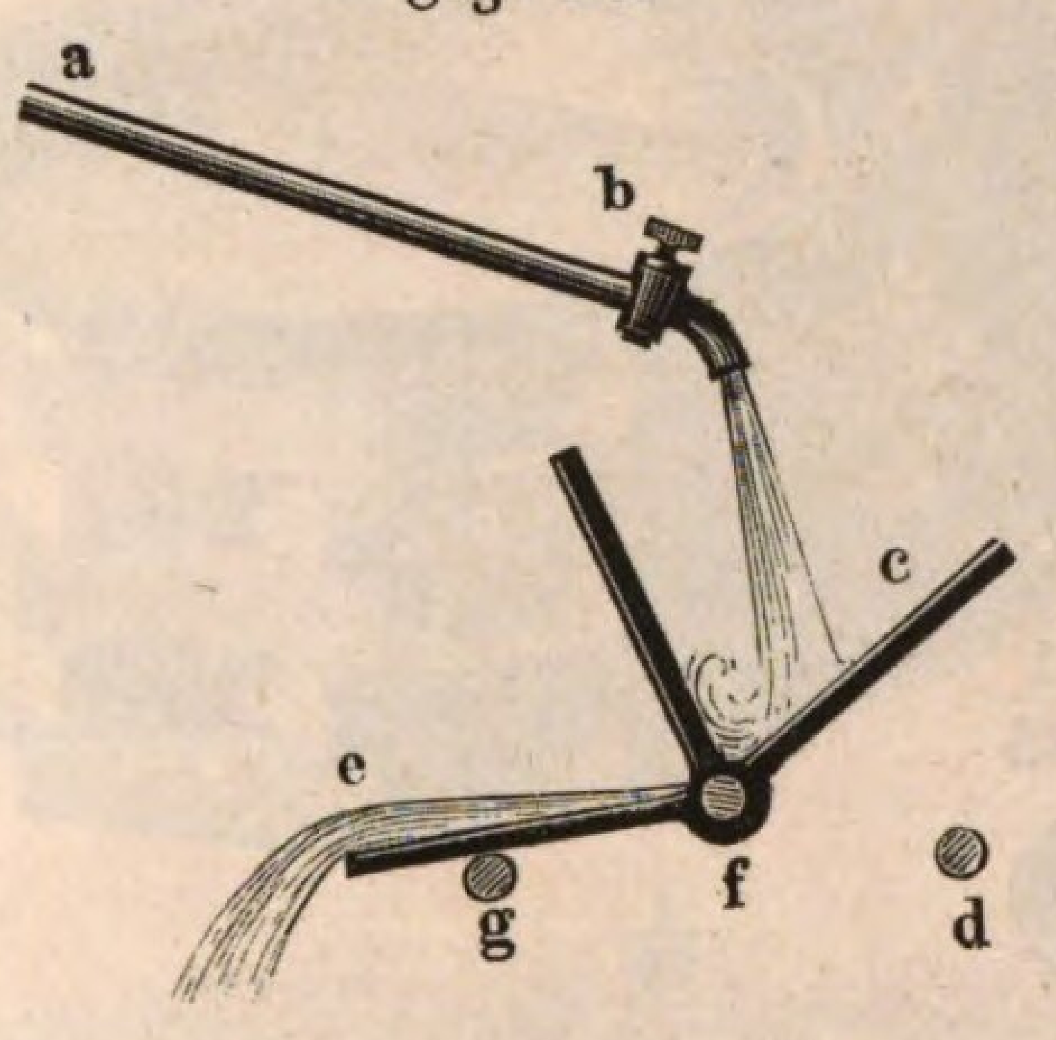
Fig. 85.

Gefäßen von gebranntem Thon zusammengesetzt sind und von denen Fig. 85 ein Bild im Maßstab von $^1/_{50}$ der wirklichen Größe giebt. Bei *A* sieht man den verticalen, durch die Mittellinie gehenden Durchschnitt eines ganzen Systems; *B* giebt nur dessen unteren Theil im Durchschnitt, den oberen aber als Ansicht; *C* stellt das Ganze als Ansicht dar. Jedes System besteht aus vier in einander gesetzten Gefäßen von gebranntem Thon. Das unterste Gefäß *b* hat 0,8 Meter Durchmesser und steht in der Bleischale *a* auf Schwefelpulver, so daß es leicht in eine vollkommen wagerechte Lage gebracht werden kann. Die oberen Gefäße haben immer einen um 0,2 Meter geringeren Durchmesser, als die zunächst darunter befindlichen, und der Apparat bildet also Cascaden, auf denen die oben zufließende Salpetersäure herabfällt. Das unterste Thongefäß *b* ist eine einfache flache Schale; jedes der drei oberen hat dagegen einen Boden, welcher sich 1 bis 2 Centimeter unter dem Rande befindet und es in zwei Abtheilungen theilt. Die Salpetersäure wird von der oberen niedrigen Abtheilung aufgenommen und fließt dann über den Rand hinweg an der äußeren Seite des Cylinders in das zunächst tiefer stehende Gefäß ab. Die untere Abtheilung ist ringsherum mit Oeffnungen *g* versehen, welche, wie man bei *B* sieht, unter dem Boden anfangen und unter den Rand des tieferen Gefäßes herabgehen. Dadurch wird sowohl der Salpetersäure als auch den in der Kammer befindlichen Gasen freie Circulation durch das Innere des Apparates gestattet, so daß die beabsichtigte Reaction auf der ganzen Oberfläche der Säure stattfinden kann. Die Salpetersäure wird den Apparaten durch die Röhren *f*, welche ebenfalls aus gebranntem Thon gemacht sind und durch die Wand der Bleikammer hindurchgehen, aus den Krügen *D* zugeführt. Letztere werden durch den über dem mittleren Krug angebrachten Trichter *i* aus den Reservoiren *E* oder aus dem oben beschriebenen Apparat von Mariotte mit Salpetersäure gespeist. Die Krüge communiciren mit einander durch weite Heber *h*, welche die Flüssigkeit in denselben stets auf gleichem Niveau erhalten. Aus jedem Krug wird eine Cascade in der Kammer mit Säure, deren Zufluß durch Hähne *k* regulirt ist, gespeist. Diese Hähne sind in solcher Höhe angebracht, daß stets eine genügende Menge von Flüssigkeit in den Krügen bleibt, um das Auslaufen der Heber zu verhindern. Die beschriebene Einrichtung unterscheidet sich dadurch, daß jede einzelne Cascade besonders mit Salpetersäure gespeist wird, von derjenigen, welche A. Payen in seinem Précis de Chimie industrielle abgebildet hat, und welche trotz ihrer Fehlerhaftigkeit auch in deutsche Lehrbücher aufgenommen wurde. Bei der letzteren fehlt das durch die Krüge *D* gebildete Zwischenglied und es empfängt nur eine der Cascaden die sämmtliche Salpetersäure, welche sich dann durch Verbindungsröhren zwischen den obersten Gefäßen auf alle gleichmäßig vertheilen soll. Man sieht aber leicht ein, daß der Zweck auf solche Weise nicht erreicht werden kann. Da nämlich eine gewisse Kraft oder Druckhöhe erforderlich ist, um die Flüssigkeit durch das Verbindungsrohr fortzubewegen, so wird nach vollkommener Füllung der obersten Gefäße aller Cascaden, die Säure, welche man ferner der ersten zugeführt, überlaufen, ohne die Fortbewegung nach der zweiten bewirken zu können, vorausgesetzt, daß das höchste Niveau, welches der Flüssigkeit in allen Cascaden angewiesen ist, in derselben horizontalen Ebene liegt. Um gleichgroße Mengen von Säure über

jede der Cascaden hin zu führen, müßten sehr geringe Niveaudifferenzen dauernd mit einer Genauigkeit hergestellt werden, welche unmöglich erreicht werden kann. Deshalb wird die größte Menge der Salpetersäure immer nur eine der Cascaden passiren, während die übrigen fast gänzlich außer Wirksamkeit bleiben. Dies hat zur Folge, daß ein großer Theil der Säure unzersetzt auf den Boden der Bleikammer gelangt. Da hierdurch bedeutende Nachtheile entstehen, so müssen wir auf die Unbrauchbarkeit dieser in manchen französischen Fabriken eingeführten Einrichtung besonders aufmerksam machen.

Die gleichmäßige Vertheilung der Salpetersäure auf die Cascaden kann auch mit Hülfe eines von gebranntem Thon angefertigten Schaukeltroges vorgenommen werden, der durch Fig. 86 dargestellt ist. Das mit einem Hahn *b* versehene Rohr *a* führt die Salpetersäure aus dem Reservoir auf die Abtheilung *c* des Troges, welche die höchste Stelle einnimmt. Sobald dieselbe gefüllt ist, kippt der Trog in Folge der veränderten Lage des Schwerpunktes, indem er sich um die Achse *f* dreht, bis ihn der Stab *d* aufhält. Dabei leert er sich aus. Gleichzeitig hebt sich die zweite Abtheilung *e*, gelangt unter die Mündung des Rohres *a* und füllt sich dann mit Säure. Darauf kippt der Trog von Neuem, wird vom zweiten Stab *g* aufgehalten und gießt dabei seinen Inhalt nach der entgegengesetzten Seite hin aus. Die intermittirend vom Trog ausgeschüttete Säure wird von einem unter demselben stehenden Gefäß aufgefangen, welches am Boden mit Abflußröhren versehen ist, von denen jede einer der Cascaden die entsprechende Quote Säure zuführt. Die Röhren müssen sämmtlich gleiche Weite haben, und so eng sein, daß die Menge der Salpetersäure, welche bei jedem Kippen des Trogs auf einmal ausfließt, im Verhältniß zur Capacität der einzelnen Röhren groß genug ist, um sie alle zu füllen, so daß sie sämmtlich in gleicher Weise als Abflußcanäle dienen. Diese Einrichtung gewährt gegen die von uns zuerst beschriebene den Vortheil, daß die Krüge wegfallen und daß man also nur den Hahn des Reservoirs zu reguliren braucht. Sie hat aber dagegen den Nachtheil, daß etwaige Verstopfungen einzelner Röhren nicht bemerkt werden können, und daß der Zufluß der Salpetersäure nicht continuirlich, sondern intermittirend stattfindet. Dazu kommt, daß der Gang des Kipptroges leicht durch Verunreinigungen gestört wird.

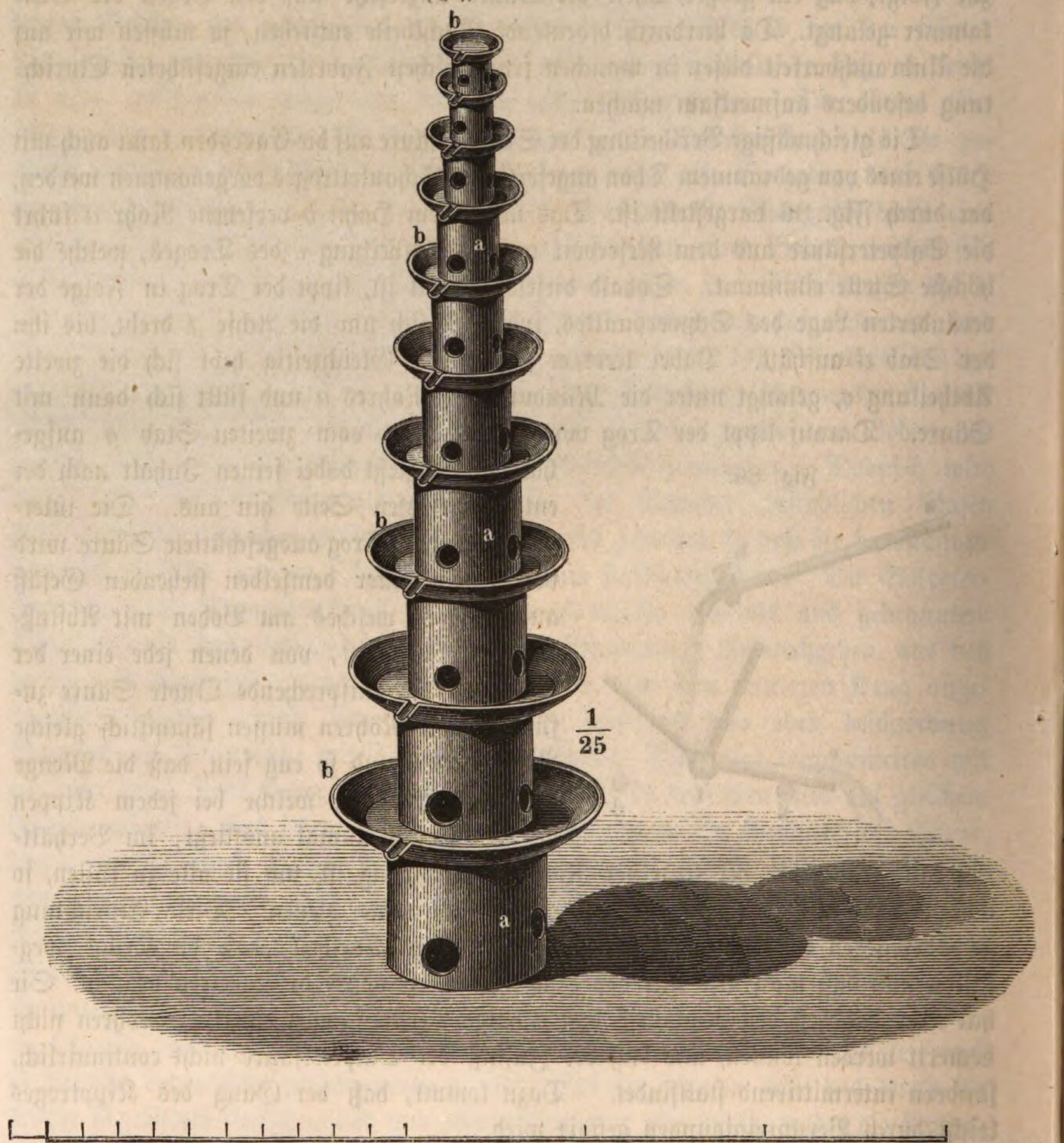
Fig. 86.



Die oben beschriebenen Cascaden sind jetzt in vielen Fabriken durch einfachere Apparate verdrängt worden, welche den Vortheil gewähren, daß die bei jenen zur Vertheilung nöthigen Krüge wegfallen, indem die Salpetersäure nur an einer Stelle dem Apparat zugeführt wird. Fig. 87 (a. f. S.) stellt eine solche Einrichtung im Maßstab von $^1/_{25}$ der wirklichen Größe dar. Dieselbe besteht aus einer Säule, welche von cylindrischen Rohren *a* und von flachen runden Tellern oder Schalen *b* aus Steingut zusammengesetzt ist. Die Durchmesser der einzelnen Stücke werden nach oben zu immer kleiner, so daß die Salpetersäure, welche in die oberste Schale fließt, beim Ueberlaufen in die zweite, dann aus dieser in die dritte fällt u. s. w.

Die unterste Schale hat etwa 75 Centimeter Durchmesser und 6,5 Centimeter Tiefe, und die oberste 14 Centimeter Durchmesser und 4,3 Centimeter Tiefe. Die Cylinder sind mit Oeffnungen versehen, durch welche die Salpetersäure und die Gase frei circuliren können.

Fig. 87.



Dieser Apparat hat folgende Fehler:

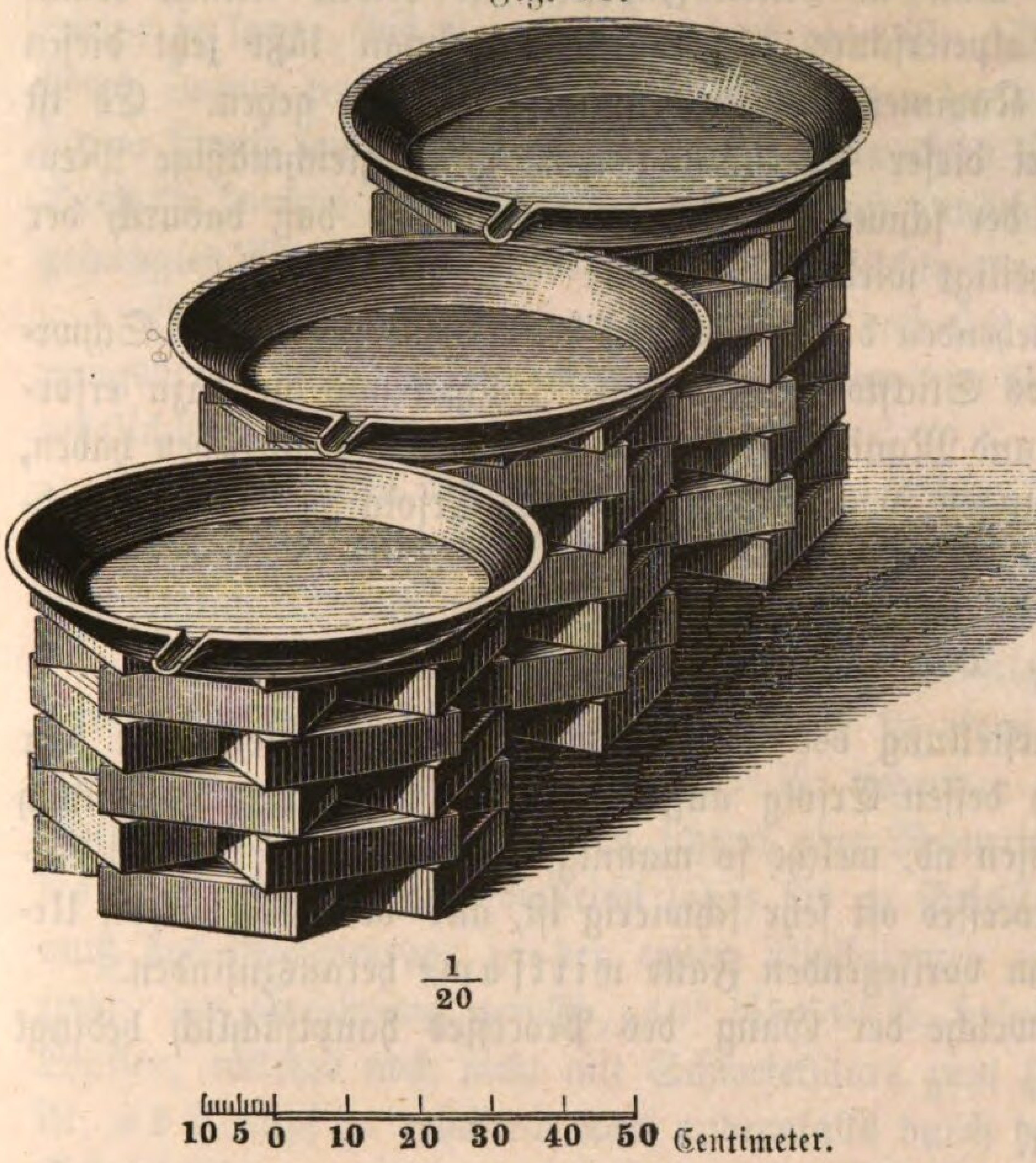
1. Wenn die Glasröhre oder Thonröhre, durch welche die Salpetersäure von außen in die Bleikammer geleitet wird, beschädigt ist und während des Betriebs durch eine neue ersetzt werden muß, so ist es schwer, beim Einschieben derselben gerade den obersten Teller der Cascade, in welchen die Säure fließen soll, zu treffen.

2. Bei vorstehender Manipulation läuft man außerdem Gefahr, den Apparat wegen seiner geringen Stabilität zu beschädigen oder umzuwerfen.

3. Die oberen Teller sind so klein, daß sie sich in kurzer Zeit, besonders beim Betrieb mit Schwefelkiesen, mit Schlamm füllen, welcher aus den mit den Gasen als Flugstaub fortgeführten festen Körpern, zum Theil aus Schwefel gebildet wird.

Aus diesen Gründen gebraucht man jetzt in den meisten Fabriken Schalen aus Steingut oder gebranntem Thon von gleicher Größe, nämlich von etwa 75 Centimeter Durchmesser und 6,5 Centimeter Tiefe. Zwölf solche Schalen werden terrassenförmig so hinter einander in einer der Bleikammern aufgestellt, daß die Ausgußschnauze einer jeden höher stehenden Schale über die davor in tieferem Niveau befindliche hinweggreift, um dieser die überlaufende Säure zuzuführen. Die Schalen sind auf lose zusammengestellte hart gebrannte Thonsteine gesetzt, wie aus Fig. 88, welche ein Bild dieser Einrichtung im Maßstab von $^1/_{20}$ der wirklichen Größe giebt, zu ersehen ist.

Fig. 88.



Während die Salpetersäure langsam durch die eben beschriebenen Apparate fließt, wird sie von der umgebenden schwefligen Säure zu Untersalpetersäure oder zu salpetriger Säure reducirt, welche sich im Gasgemenge vertheilt; die nach und nach dabei gebildete Schwefelsäure gelangt endlich bei richtigem Verfahren frei von Salpetersäure auf den Boden der Bleikammer.

Früher benutzte man allgemein zur Zersetzung der Salpetersäure zwei kleine Bleikammern, sogenannte Tambours, von etwa 7 Meter Länge, 3 Meter Breite und 3,5 Meter Höhe, oder Cylinder von 3 bis 4 Meter Durchmesser und 3,5 Meter Höhe, welche zwischen dem Schwefelofen und der großen Bleikammer errichtet wurden. In der zweiten dieser Kammern befanden sich die beschriebenen Apparate, in denen die Zersetzung der Salpetersäure vor sich ging. Sie stand in etwas höherem Niveau als die erste kleine Kammer, in welche die gebildete Schwefelsäure abfloß und welche nur dazu dienen sollte, um diese Säure noch ferner der Einwirkung der schwefligen Säure auszusetzen und sie dadurch vollkommen von Säuren des Stickstoffs zu befreien. In diese erste Kammer wurde so viel Wasserdampf eingeführt als nöthig, um die Bildung der krystallisirbaren Verbindung von salpetriger Säure und Schwefelsäure zu verhindern, oder um diese Verbindung zu zersetzen, wenn sie etwa in der aus der zweiten Kammer kommenden Schwefelsäure enthalten war. Die Säure, welche sich in der ersten kleinen Kammer sammelte, floß aus derselben in die große Bleikammer ab.

Bei richtigem Verfahren ist der erste Tambour unnöthig. Denn man kann die Schwefelsäure schon in derselben Kammer frei von Stickstoffverbindungen erhalten, in welcher die Salpetersäure zersetzt wird, wenn man letztere lange genug der Einwirkung der schwefligen Säure aussetzt und den Wassergehalt so regelt, daß die entstehende Schwefelsäure etwas mehr als 4 Aeq. Wasser auf je 1 Aeq. Säure enthält. In verschiedenen französischen Fabriken war die bereits auf Seite 348 erwähnte fehlerhafte Einrichtung des Cascadenapparates die Ursache davon, daß die Schwefelsäure in der zweiten kleinen Kammer oft eine bedeutende Menge von Salpetersäure enthielt.

In neuester Zeit hat man in vielen Fabriken die beiden kleinen Kammern zur Zersetzung der Salpetersäure abgeschafft, und man läßt jetzt diesen Proceß in der ersten großen Kammer (Hauptbleikammer) vor sich gehen. Es ist aber zu vermuthen, daß bei dieser Einrichtung keine ganz gleichmäßige Mengung der Stickstoffsäure mit der schwefligen Säure erreicht und daß dadurch der Gang des Processes benachtheiligt wird.

Nachdem wir im Vorstehenden die Darstellung der Schwefelsäure aus Schwefel mit Hülfe der Säuren des Stickstoffs theoretisch betrachtet und die dazu erforderlichen Fabrikeinrichtungen und Manipulationen im Allgemeinen beschrieben haben, müssen wir nun die Bedingungen, von welchen der gute Erfolg des Betriebs abhängt, genau besprechen.

β. 1. c. Die Leitung des Betriebs.

Obgleich das zur Darstellung der Schwefelsäure dienende Verfahren sehr einfach scheint, so hängt doch dessen Erfolg außer von den chemischen auch noch von physikalischen Verhältnissen ab, welche so mannigfaltig sind, daß es bei eintretenden Störungen des Processes oft sehr schwierig ist, aus den möglichen Ursachen derselben gerade die im vorliegenden Falle *wirksame* herauszufinden.

Die Momente, durch welche der Gang des Processes hauptsächlich bedingt wird, sind folgende:

Die Temperatur.

Der Zug und die Zuführung der Luft.

Der Wasserdampf.

Der Weg durch die Bleikammern, welcher den Gasen angewiesen wird.

Wir werden jetzt den Einfluß dieser Momente auf die Schwefelsäureproduction näher betrachten.

Die Temperatur.

Die Temperatur übt auf den Gang des Processes einen sehr wesentlichen Einfluß aus, der sich in den verschiedenen Theilen des Apparates auf verschiedene Weise geltend macht.

Im Schwefelbrenner hat eine zu hohe Temperatur Verflüchtigung von Schwefel, der sich dann als Schwefelblumen in der ersten Bleikammer ansammelt, zur Folge. Dieser Fehler kann sich so sehr steigern, daß der Schwefel ins Sieden geräth und sich rasch in Gas verwandelt, so daß er großen Theils der Verbren-

nung entgeht und weit schneller aus dem Verbrennungsraum verschwindet, als es der regelmäßige Gang der Operation erfordert. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, giebt man dem Schwefelbrenner ein hohes Gewölbe, dünne Wände und größere Dimensionen, als es außerdem erforderlich sein würde, und in vielen Fabriken bildet man die vordere und hintere Seitenwand, sowie die Decke desselben aus starken Gußeisenplatten. Die eiserne Herdplatte des Schwefelbrenners muß für jede 100 Kilogramm Schwefel, welche in 24 Stunden verbrannt werden, mindestens $^1/_3$ Quadratmeter Oberfläche haben, erhält aber oft die doppelte und selbst die dreifache Größe. Die Temperatur des Herdes wird jedesmal durch den neu eingebrachten Schwefel herabgestimmt, steigert sich aber nach dessen Schmelzung wieder so lange, bis er vollständig verbrannt ist. Sie erreicht also ihren höchsten Grad immer unmittelbar vor dem Einbringen der neuen Beschickung. In Folge davon könnte leicht ein Theil des neu eingebrachten Schwefels verflüchtigt werden. Deshalb feuchtet man denselben an, so daß zunächst eine Verdampfung des beigemengten Wassers eintritt, wodurch die Verflüchtigung von Schwefel verhindert wird.

Während man darauf zu achten hat, daß sich die Temperatur des Verbrennungsherdes nicht zu sehr erhöht, muß man die übrigen Theile des Apparates möglichst gegen Abkühlung schützen.

Im verticalen Canal, der die Gase aus dem Schwefelofen nach den Bleikammern führt, wird durch Wärme das specifische Gewicht der Gase vermindert und folglich der Zug, welcher die Einströmung der nöthigen Luft bewirkt, vermehrt.

In den Bleikammern wirkt die Wärme günstig und beschleunigend auf den Proceß der Schwefelsäurebildung, so lange sie einen gewissen, noch nicht genau bestimmten, aber jedenfalls über 60° C. liegenden Grad nicht überschreitet; in bedeutend höheren Temperaturen scheint aber Reduction der Stickstoffverbindungen bis zu Stickstoffoxydul, vielleicht sogar bis zu Stickstoff Statt zu finden. Ferner muß das Gasgemenge in der ersten Bleikammer eine gewisse Temperatur und zwar, der Erfahrung gemäß, 40° bis 50° C. haben, um die gehörige Menge Wasser, welches noch nicht mit Schwefelsäure zum Hydrat $4HO, SO_3$ verbunden ist, als Dampf zu erhalten, weil andernfalls durch dessen Condensation schwächere Schwefelsäure entstehen und mit derselben Salpetersäure verdichtet, also für die Operation nutzlos werden würde.

In Uebereinstimmung mit Vorstehendem hat man gefunden, daß beim Beginn des Betriebs einer Schwefelsäurefabrik der Proceß bei kalter Witterung langsamer in regelmäßigen Gang kommt, als bei warmer, und daß bei bedeutender Abkühlung der Bleikammern, in Folge von kalter Witterung oder von Störungen des Processes, die producirte Schwefelsäure schwächer wird und Salpetersäure aufnimmt. In kalten Klimaten ist deshalb im Winter der relative Verbrauch von Salpetersäure größer als im Sommer.

Aus Vorstehendem ergiebt sich, daß in kleinen Fabrikanlagen mit geringem Schwefelverbrauch, in denen die äußeren Ursachen der Abkühlung relativ stärker wirken, als in großen, die Gase auf ihrem Wege nach den Bleikammern durch starke Wände des Canals möglichst gegen Abkühlung geschützt werden müssen, und daß man die Bleikammern selbst in geschlossenen Gebäuden errichten muß, um sie dem abkühlenden Einfluß der Atmosphäre zu entziehen. Nur in warmen

Ländern kann man ohne Nachtheil hiervon abweichen. Außerdem ist es in kleinen Fabriken zur Erzielung eines möglichst vortheilhaften Betriebs nöthig, die gesammte Menge von Wasser, welche zur Schwefelsäurebildung erforderlich ist, als Dampf in die Bleikammern einzuführen, und nicht etwa, wie es oft vorgeschlagen wurde und zuweilen geschieht, in tropfbar flüssigem Zustande. Durch letzteres Verfahren wird, abgesehen von anderen damit verknüpften Nachtheilen, der ganze, sehr beträchtliche Wärmegehalt des Dampfs von der Mitwirkung beim Proceß ausgeschlossen.

Der Zug und die Einführung der Luft.

Die Zugkraft, durch welche die Luft in den Schwefelbrenner eingeführt und das darin gebildete Gasgemenge resp. dessen nach der Bildung der Schwefelsäure bleibender Rest durch die Bleikammern hindurch und wieder ausgeführt wird, ist von eben so bedeutendem Einfluß auf den Gang des Processes, als die Temperatur.

Der Zug entsteht durch verschiedene Ursachen, deren erste das heiße Gasgemenge ist, welches sich in dem verticalen Canale befindet, der vom Schwefelofen nach den Bleikammern führt. Da das specifische Gewicht der schwefligen Säure über doppelt so groß als dasjenige der atmosphärischen Luft ist, so könnte man vermuthen, daß das im Schwefelofen gebildete Gasgemenge nicht leichter als die Luft sei. Wir wollen also dessen Gewicht berechnen. Als Grundlage dazu, sowie zu später folgenden Berechnungen dienen uns die nachstehenden bekannten Thatsachen:

Bei 0° Temperatur und dem Druck von 760 Millimeter Quecksilber

wiegt	1	Liter trockne atmosphärische Luft	1,2932	Gramm
„	1	„ Sauerstoff	1,4298	„
„	1	„ Stickstoff	1,2562	„
„	1	„ schweflige Säure . . .	2,8731	„
„	1	„ Wasserdampf	0,804343	„

Nun bildet 1 Volum Sauerstoffgas durch Verbindung mit Schwefel, welcher darin verbrennt, 1 Volum schweflige Säure, die dann noch $^1/_2$ Volum Sauerstoffgas zur Bildung von Schwefelsäure in Anspruch nimmt. Für je 14 Volum schweflige Säure, welche 14 Volum Sauerstoffgas enthalten, sind folglich weitere 7 Volum Sauerstoffgas zur Umwandlung in Schwefelsäure nöthig. Der gesammte Sauerstoff wird aber als atmosphärische Luft in den Schwefelofen eingeführt, welche in 100 Volumtheilen 21 Sauerstoff und 79 Stickstoff enthält. Mit jenen $14 + 7 = 21$ Volumtheilen Sauerstoff gelangen also 79 Volumtheile Stickstoff in den Schwefelofen und das dort zur Production von Schwefelsäure gebildete Gasgemenge soll folglich nach der Theorie in je 100 Volumtheilen enthalten:

14	Volumtheile schweflige Säure,
7	„ Sauerstoff,
79	„ Stickstoff.
100	

Die Erfahrung hat indessen gelehrt, daß zu einem möglichst guten Erfolge der Arbeit ein weiterer Ueberschuß von Sauerstoff nöthig ist, der bei der Anwendung von Schwefel ungefähr 5 Volumtheile auf je 95 Volumtheile des in die Bleikammern eingeführten und wieder austretenden Stickstoffs oder 5 Volumprocente vom Gemenge beider Gase betragen soll.

Bezeichnen wir nun das noch unbekannte Volum dieses überschüssigen, auf je 100 Volumtheile des nach der Theorie zusammengesetzten Gasgemenges nöthigen Sauerstoffs mit x, so müssen mit demselben $\frac{79}{21}x$ Volumtheile Stickstoff zugeführt werden. Dazu kommen 79 Volumtheile Stickstoff, welche mit den zur Bildung von 14 Volumtheilen schweflige Säure und deren Umwandlung in Schwefelsäure erforderlichen 21 Volumtheilen Sauerstoff eintreten. Das Volum des gesammten Stickstoffs und dasjenige des außerdem zur Schwefelsäurebildung nöthigen überschüssigen Sauerstoffs, welche für je 14 Volumtheile schweflige Säure in die Bleikammern eingeführt werden und wieder aus denselben austreten, beträgt also zusammen

$$79 + \frac{79}{21}x + x = 79 + \frac{100}{21}x.$$

x soll aber 5 Proc. oder $1/_{20}$ dieses Volums ausmachen. Wir haben also die Gleichung:

$$x = 1/_{20}\left(79 + \frac{100}{21}x\right) = \frac{79}{20} + \frac{5}{21}x.$$

Daraus folgt:

$$x - \frac{5}{21}x \text{ oder } \frac{16}{21}x = \frac{79}{20},$$

also

$$x = \frac{79 \, . \, 21}{20 \, . \, 16} = 5{,}18 \text{ Volumtheile,}$$

das heißt: es sind außer den oben angegebenen theoretischen Gasmengen noch als Ueberschuß 5,18 Volumtheile Sauerstoff nebst den zugehörigen $5{,}18 \, . \, \frac{79}{21} = 19{,}50$ Volumtheilen Stickstoff nöthig. Das Gasgemenge, welches in die Bleikammern eingeführt resp. im Schwefelofen gebildet wird, soll demnach enthalten:

auf je	14,00 Volumtheile	schweflige Säure
7 + 5,18 =	12,18 „	Sauerstoff und
79 + 19,50 =	98,50 „	Stickstoff
Summa	124,68 Volumtheile.	

Daraus berechnet sich für 1 Liter dieses Gasgemenges folgende Zusammensetzung:

0,1123 Liter	schweflige Säure,
0,0977 „	Sauerstoff,
0,7900 „	Stickstoff,
Summa 1,0000 Liter.	

Nach den auf Seite 354 mitgetheilten Gewichten der einzelnen Gase ergiebt sich für 1 Liter des vorstehenden Gemenges derselben bei 0^0 Temperatur und dem Druck von 760 Millimeter Quecksilber das Gewicht von

$$0{,}1123 \,.\, 2{,}8731 + 0{,}0977 \,.\, 1{,}4298 + 0{,}7900 \,.\, 1{,}2562 = 1{,}4547 \text{ Gramm.}$$

Die Gase dehnen sich aber durch Erhöhung ihrer Temperatur bei gleichbleibender Spannung bekanntlich in solcher Weise aus, daß für je 1^0 C. Temperaturerhöhung eine Zunahme von $\frac{1}{273}$ des Volums, welches sie bei 0^0 einnehmen, Statt findet. 1 Liter Gas von 0^0 Temperatur liefert also bei t^0 C., wenn der Druck unverändert bleibt,

$$1 + \frac{t}{273} = \frac{273 + t}{273} \text{ Liter.}$$

Wenn wir nun die Temperatur des Gasgemenges im Canal des Schwefelofens zu 100^0 C. annehmen, was sicher noch zu niedrig ist, so würden

$$\frac{273 + 100}{273} = 1{,}3663 \text{ Liter}$$

desselben aus je 1 Liter von 0^0 Temperatur und von gleicher Spannung entstanden sein, also auch ebenso viel wiegen, nämlich 1,4547 Gramm bei dem Druck von 760 Millimeter Quecksilber, nach der oben gegebenen Berechnung. 1 Liter dieses Gasgemenges von 100^0 C. Temperatur und 760 Millimeter Spannung wiegt folglich

$$\frac{1{,}4547}{1{,}3663} = 1{,}0647 \text{ Gramm.}$$

Zur Vergleichung wollen wir nun das Gewicht von 1 Liter atmosphärischer Luft beim Druck von 760 Millimetern und bei der Temperatur von 20^0 C. berechnen. 1 Liter Luft von 0^0 Temperatur und 760 Millimeter Spannung wiegt 1,2932 Gramm (s. S. 354) und liefert bei 20^0 C., wenn die Spannung unverändert bleibt,

$$\frac{273 + 20}{273} = 1{,}0733 \text{ Liter.}$$

Daraus ergiebt sich für 1 Liter Luft bei 20^0 C. und 760 Millimeter Spannung das Gewicht von

$$\frac{1{,}2932}{1{,}0733} = 1{,}2049 \text{ Gramm.}$$

Die atmosphärische Luft ist also bedeutend schwerer, als das heiße Gasgemenge im Schwefelofen. Selbst wenn wir die Temperatur der Atmosphäre außerordentlich hoch, z. B. zu 35^0 C., annehmen, so finden wir das Gasgemenge im Schwefelofen noch immer weit leichter als die Luft, denn das Gewicht der letzteren berechnet sich in diesem Falle $\left(\text{da } \frac{273 + 35}{273} = 1{,}1282 \text{ ist}\right)$ für 1 Liter zu

$$\frac{1{,}2932}{1{,}1282} = 1{,}1463 \text{ Gramm.}$$

Bei vorstehender Rechnung brauchte der in der Atmosphäre in wechselnder Menge enthaltene Wasserdampf nicht berücksichtigt zu werden, weil derselbe durch

seine Ausdehnung im heißen Schwefelofen die Differenz zwischen dem Gewicht des Gasgemenges und dem der schwereren Luft nur vergrößern kann.

In Folge davon, daß das Gasgemenge im verticalen Canal des Schwefelofens leichter ist als die Luft, muß es oben aus demselben mit einer Geschwindigkeit in die Bleikammer einströmen, welche dem Uebergewicht des Druckes, den die Atmosphäre unten darauf ausübt, entspricht. Es muß folglich auf die bereits in der Bleikammer befindlichen Gase pressend wirken. Seine Geschwindigkeit oder die Zugkraft wächst mit zunehmender Höhe des verticalen Canals (Schornsteins), und es ist deshalb vortheilhaft, denselben möglichst hoch oben in die Bleikammer einmünden zu lassen. Indem man dadurch einen Ueberfluß von Zugkraft verfügbar macht, sichert man sich die Zuführung der nöthigen Luftmenge, die man dann nach Bedürfniß durch Verengerung der Einströmungsöffnungen mäßigen kann, was wir später besprechen werden.

Eine zweite Ursache des Zuges ist die Bildung der Schwefelsäure selbst, da der Raum, welchen die dazu verbrauchten Gase einnahmen, nicht leer bleiben kann, vielmehr sofort wieder erfüllt werden muß. Die Verdichtung der Gase zu Schwefelsäure wirkt saugend auf die Umgebung.

Als dritte Ursache des Zuges wirkt endlich das senkrechte Abzugsrohr, durch welches die nicht verdichteten Gase aus der letzten Bleikammer fortgeführt werden, oder vielmehr diese darin aufsteigenden Gase selbst. Da dieselben den gesammten in die Bleikammern gelangten Stickstoff und nur 5 Volumprocente des schwereren Sauerstoffs enthalten, da sie ferner mit Wasserdampf gesättigt sind, wodurch ihr specifisches Gewicht vermindert wird, und da sie in der Regel wärmer sind als die atmosphärische Luft, niemals aber kälter sein können, so müssen sie nothwendig leichter sein als letztere. Dies ist ohne Weiteres einleuchtend, so daß es uns überflüssig scheint, zum Beweise die Gewichtsberechnungen auszuführen.

Wenn man die Stickstoffsäure nicht durch einen besondern Proceß, welchen wir später besprechen werden, wieder gewinnt, so enthalten die Gase allerdings einen Theil jener Säure und eine kleine Menge von schwefliger Säure, wodurch sich ihr specifisches Gewicht etwas vergrößert. Wir werden aber später sehen, daß dieser Einfluß nur sehr gering sein kann und gegen die Ursachen, welche die Verkleinerung des specifischen Gewichtes bewirken, verschwindet.

Die abziehenden Gase wirken durch ihre aufsteigende Bewegung saugend auf den Inhalt der Bleikammern. Ein Abzugsrohr von 15 Meter Höhe, wie es in Fig. 80, *K*, dargestellt ist, giebt eine mehr als hinreichende Zugkraft. In kalten Gegenden ist es rathsam, den außerhalb des Gebäudes befindlichen Theil dieses Rohres durch Umgebung mit schlechten Wärmeleitern so viel als möglich gegen Abkühlung zu schützen.

Die beschriebene Einrichtung wird in manchen Fabriken durch ein Rohr ersetzt, welches mit einem saugenden Schornstein in Verbindung steht. Wir ziehen aber ein frei in die Atmosphäre ausmündendes Abzugsrohr, welches gegen den Einfluß des Windes durch einen an beiden Enden offenen Cylinder geschützt ist, wie es früher beschrieben wurde, der Benutzung eines Schornsteins zur Aussaugung der Gase vor, weil es wegen der bedeutenden Zugkraft erwärmter Schornsteine sehr schwierig ist, den Abzug der Gase in dieselben gehörig zu regeln und zu

mäßigen. Man kommt dabei leicht in Gefahr, die Gase zu rasch durch die Kammern zu führen und dadurch erhebliche Verluste zu erleiden. Außerdem ist man dabei viel größeren Schwankungen des Zuges ausgesetzt als bei einem Abzugsrohr, weil in Schornsteinen, welche zu Betriebszwecken dienen, die Temperatur, von der die Zugkraft abhängt, nicht immer gleich hoch erhalten werden kann. Wenn unter besonderen Verhältnissen die Zugkraft, welche das Abzugsrohr gewährt, nicht genügt, so kann man dieselbe durch einen in der Bewegungsrichtung der Gase einzuführenden Dampfstrom verstärken.

Die Zugkraft, welche durch die angeführten Ursachen entsteht, bedingt die Menge von Luft, die durch Oeffnungen von bestimmter Größe in den Apparat einströmen kann. Wir haben schon auf Seite 355 mitgetheilt, daß es nicht genügt, bloß diejenige Luftmenge einzuführen, welche zur Umwandlung des gesammten consumirten Schwefels in Schwefelsäure nöthig ist, daß vielmehr zu einem guten Erfolge des Processes ein Ueberschuß von Sauerstoff erforderlich ist, welcher erfahrungsgemäß etwa 5 Volumprocente der aus dem Bleikammersystem ausströmenden, nicht zur Bildung von Schwefelsäure brauchbaren Gase betragen soll. Wir haben auch bereits zu einem andern Zwecke a. a. O. berechnet, daß, um dieser Forderung zu entsprechen, auf je 14 Volumtheile schweflige Säure, welche 14 Volumtheile Sauerstoff enthalten und weitere 7 Volumtheile dieses Gases zur Umwandlung in Schwefelsäure bedürfen, außerdem noch 5,18 Volumtheile Sauerstoff als Ueberschuß erforderlich sind, und daß mit diesen

14 + 7 + 5,18 =	21 + 5,18 =	26,18	Volumtheilen Sauerstoff
	79 + 19,50 =	98,50	Volumtheile Stickstoff,
also zusammen	100 + 24,68 =	124,68	Volumthle. atmosphärische Luft

für je 14,00 Volumtheile schweflige Säure, welche zur Schwefelsäurebildung erzeugt werden sollen, in die Bleikammern eingeführt werden müssen. Hieraus berechnet sich, daß für je 1 Volumtheil schweflige Säure $\frac{124,67}{14} = 8,906$ Volumtheile Luft nöthig sind.

Nun wiegt aber, wie wir schon auf Seite 354 mitgetheilt haben, 1 Liter schweflige Säure bei 0° Temperatur und dem Druck von 760 Millimeter Quecksilber 2,8731 Gramm, und die schweflige Säure besteht aus

1 Aeq. Schwefel	= 16	und
2 „ Sauerstoff	= 16	
1 Aeq. schweflige Säure	= 32.	

Hiernach enthält 1 Liter schweflige Säure bei 0° und 760 Millimeter Spannung

$$\frac{2,8731}{2} = 1,43655 \text{ Gramm Schwefel}$$

und 1,43655 „ Sauerstoff

Summa 2,87310 Gramm.

Es sind folglich für je 1,43655 Gramm Schwefel, welche verbraucht werden sollen, 8,906 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 Millimeter Spannung nöthig. Daraus berechnet sich, nach der Proportion

$$1{,}43655 : 1000 = 8{,}906 : x,$$

daß für je 1000 Gramm oder 1 Kilogramm Schwefel $\frac{8906}{1{,}43655} = 6199$ Liter oder 6,199 Cubikmeter Luft von 0° Temperatur und 760 Millimeter Quecksilber Spannung in den Schwefelofen eingeführt werden müssen, welche 6199 . 1,2932 = 8017 Gramm oder 8,017 Kilogramm wiegen (siehe S. 354).

Um das Volum der einzuführenden Luft bei anderen Temperaturen und anderen Spannungen oder Barometerständen aus obigen Grundlagen zu berechnen, müssen wir uns erinnern, daß, wie bereits auf S. 356 gesagt wurde, 1 Volumtheil Gas von 0° Temperatur, bei t° C., wenn die Spannung unverändert bleibt, $\frac{273 + t}{273}$ Volumtheile giebt, daß sich aus V Volumtheilen also $\frac{(273 + t)\,V}{273}$ Volumtheile bilden. Ferner stehen bekanntlich die Volumina gleicher Gasmengen im umgekehrten Verhältniß ihrer Spannungen. Folglich wird bei der Spannung oder dem Barometerstande von b Millimetern Quecksilber aus dem Volum $\frac{(273 + t)\,V}{273}$ das Volum $\frac{(273 + t)\,V . 760}{273 . b}$ entstehen, nach der Proportion

$$b : 760 = \frac{(273 + t)\,V}{273} : x,$$

woraus $x = \frac{(273 + t)\,V . 760}{273 . b}$ folgt.

Mit Hülfe der obigen Formel läßt sich nun für jedes beliebige Volum Luft von 0° Temperatur und 760 Millimeter Spannung leicht berechnen, welches Volum dasselbe bei anderen Temperaturen und Spannungen einnehmen wird. So bilden z. B. die für je 1 Kilogramm Schwefel nöthigen 6199 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 Millimeter Spannung bei der Temperatur von 20° C. und bei unverändertem Barometerstande von 760 Millimetern das Volum

$$\frac{(273 + 20)\ 6199 . 760}{273 . 760} = \frac{293 . 6199}{273} = 6654 \text{ Liter}.$$

Die obigen Verhältnisse gelten aber für trockne Luft, während die Atmosphäre niemals frei von Feuchtigkeit ist, welche auf das Volum bestimmter Luftmengen Einfluß ausübt. Wir müssen deshalb zur richtigen Beurtheilung der Sache auch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Rechnung ziehen.

Wenn ein Gas unter dem Drucke b mit Dampf gesättigt wird, so vermindert sich bekanntlich seine eigene Spannung um diejenige des Dampfes, wird also $b - e$, wenn die Spannung des Dampfes e ist, so daß nun das Gemenge von Gas und Dampf dieselbe Spannung hat, welche vorher dem Gase allein zukam. Indem der Dampf das Gas durchdringt, verändert dieses sein Volum im umgekehrten Verhältniß der Spannung. Es entsteht also aus dem Volum $\frac{(273 + t)\,V . 760}{273 . b}$,

wobei V das ursprüngliche Volum des trocknen Gases bei 0° Temperatur und 760 Millimeter Spannung ist, durch die Sättigung mit Dampf das neue Volum

$$V' = \frac{(273 + t)\, V \,.\, 760}{273\,(b - e)}.$$

Nach dieser Formel berechnet sich das Volum (V'), welches aus den für je 1 Kilogramm Schwefel einzuführenden 6199 Litern (V) trockner Luft von 0° Temperatur bei 760 Millimeter Spannung durch Sättigung mit Wasserdampf und Erhöhung der Temperatur auf 20° C. (t), wobei der Wasserdampf eine Spannung von 17,391 Millimeter Quecksilber (e) hat, entsteht, bei dem unveränderten Barometerstand von 760 Millimetern (b) zu

$$\frac{(273 + 20)\, 6199 \,.\, 760}{273\,(760 - 17{,}391)} = \frac{293 \,.\, 6199 \,.\, 760}{273 \,.\, 742{,}609} = 6809 \text{ Liter.}$$

Die vorstehenden Berechnungen, deren Resultate wir zur bequemeren Uebersicht jetzt zusammenstellen, haben also ergeben, daß für je 1 Kilogramm reinen Schwefels, welcher zur Fabrikation von Schwefelsäure verbrannt werden soll, die Zuführung von

	6199 Liter	trockner Luft von 0° Temperatur u. 760 Mm. Spannung oder
von 6199 + 454 =	6653 „	„ „ 20° C. „ „ 760 „ „ „
„ 6653 + 156 =	6809 „	mit Wasserdampf gesättigter Luft von 20° C. Temperatur und 760 Mm. Spannung

nöthig ist. Die letzte 156 Liter betragende Vermehrung, welche durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft verursacht wird, ist größer als sie in der Regel wirklich vorkommt, weil die Atmosphäre sehr oft nicht mit Wasserdampf gesättigt ist. Da diese Vermehrung nur 2,34 Proc. vom Volum der nöthigen trocknen Luft beträgt, während nach den Mittheilungen auf S. 358 etwa 24,68 Proc. der theoretisch erforderlichen Luftmenge, also über zehnmal so viel überschüssig in den Apparat eingeführt wird, so sind die Veränderungen des Feuchtigkeitsgehalts der Luft und die daraus resultirenden Volumsdifferenzen in der Praxis ohne erhebliche Bedeutung. Wir brauchen deshalb die Berechnung dieser Differenzen, welche immer eine Bestimmung des wirklichen Feuchtigkeitsgehalts der Luft durch den Versuch erfordert, nicht weiter zu besprechen.

Nach Obigem ist es ohne Weiteres klar, daß das Luftvolum, welches durchschnittlich für einen gewissen Verbrauch von Schwefel nöthig ist, auch von der Höhe des Standortes der Fabrik, welche den mittleren Barometerstand bestimmt, abhängt. So nimmt z. B. in München das entsprechende Luftquantum einen um etwa 5,5 Proc. größeren Raum ein, als in Marseille.

Der Forderung, mindestens die nöthige Menge, also ein Minimum von Luft in den Apparat einzuführen, ist leicht zu genügen. Die Erfüllung dieser Forderung sichert aber den guten Erfolg der Operation noch nicht, da dieselbe ebensowohl durch einen zu großen über das oben gegebene Maß hinausgehenden Ueberschuß, als durch Mangel von Luft gestört wird. Die nachtheiligen Wirkungen eines Ueberflusses von Luft sind zwar nicht so groß als diejenigen, welche durch Mangel daran verursacht werden, aber sie sind immerhin bedeutend genug, um zu veranlassen, daß alle mögliche Sorgfalt zur Vermeidung derselben aufgeboten werde. Zunächst

wirkt überflüssige Luft abkühlend auf das Gasgemenge ein, wodurch sie den guten Gang des Processes erheblich beeinträchtigen kann. Sodann füllt sie unnöthiger Weise einen Theil des Raumes der Bleikammern aus, der dadurch unwirksam gemacht wird. Endlich wirkt sie nachtheilig auf die Bildung der Schwefelsäure, indem sie die als Material dienenden Gase verdünnt und dadurch die Energie der chemischen Action schwächt. Die Regulirung der einströmenden Luftmenge ist eine Hauptschwierigkeit bei der Schwefelsäurefabrikation, weil dieselbe den häufigen Veränderungen in der Beschaffenheit der Atmosphäre angepaßt werden muß. Dazu ist die größte Aufmerksamkeit erforderlich, indem der Fabrikant jene Veränderungen fortwährend durch Vergrößerung oder Verkleinerung der für das Einströmen der Luft und das Ausströmen der unbrauchbaren Gase dienenden Oeffnungen auszugleichen suchen muß. Die oben beschriebenen Constructionen des Apparates gewähren unter allen Umständen einen Ueberfluß an Zugkraft, den man durch Verkleinerung der erwähnten Oeffnungen so weit vermindern kann, als es die jedesmaligen Umstände für einen guten Gang des Processes erfordern. Dies geschieht mit Hülfe der Eisenstücke, durch welche die Zugöffnungen in der Thür des Schwefelbrenners so viel als nöthig verstopft werden, und mit Hülfe der Schieber oder Deckel, durch welche das Gasabzugsrohr nach Bedürfniß gesperrt wird.

Obgleich nun die Menge der Luft sowohl durch Sperrung des Abzugsrohres, als auch durch Verengerung der Einströmungsöffnungen vermindert werden kann, so ist es doch nicht gleichgültig, welches dieser beiden Mittel man wählt. Durch das erste wird nämlich die am Ende des Apparates auf den Inhalt der Bleikammern saugend wirkende, — durch das zweite aber die am Anfang des Apparates auf den Inhalt der Bleikammern pressend wirkende Zugkraft vermindert. Durch das erste Verfahren wird folglich die Pressung im Innern der Bleikammern vermehrt, — durch das zweite wird sie dagegen vermindert. Deshalb strömen bei einer zu bedeutenden Sperrung des Abzugsrohres die Gase aus allen etwa in den Bleikammern befindlichen Oeffnungen mit Heftigkeit aus, wobei die Einströmung der Luft in den Schwefelbrenner ihren regelmäßigen Fortgang nehmen kann. Wenn man dagegen die Oeffnungen in der Thür des Schwefelbrenners zu sehr verkleinert, so saugen die Bleikammern an Stellen, die nicht vollständig gegen die Atmosphäre abgeschlossen sind, Luft ein.

Ebenso wie die Verminderung des Luftzuflusses kann auch die Vermehrung desselben auf zweierlei Weise bewirkt werden, nämlich durch Vergrößerung der Ausflußöffnung im Abzugsrohre oder durch Erweiterung der Einflußöffnungen in der Thür des Schwefelbrenners. Die Kammern saugen dann bei zu bedeutender Vergrößerung der Ausflußöffnung, also bei zu geringer Sperrung des Abzugsrohres Luft ein, während bei zu großer Erweiterung der Einflußöffnungen im Schwefelbrenner die Gase in Folge vermehrter Pressung aus undichten Stellen der Kammern ausströmen. Dies ist ganz besonders beim Oeffnen der Thür des Schwefelbrenners zum Einbringen der Beschickung wahrnehmbar. Beides muß dadurch vermieden werden, daß man die Größe der Ausflußöffnung der Gase in ein richtiges Verhältniß zur Größe der Einflußöffnung der Luft bringt. Man nimmt als Regel an, daß erstere zwei Drittheile der letzteren betragen soll. Bei dem oben beschriebenen, durch die Figuren 79, 80 und 81 dargestellten Apparat

ging die Arbeit gut von Statten, wenn die Ausflußöffnung der Gase 110 und die Einflußöffnung der Luft 165 Quadratcentimeter Flächeninhalt hatte. Für die Veränderungen, welche diese Größen in Folge von atmosphärischen Einflüssen erleiden müssen, lassen sich keine bestimmten Verhältnisse angeben; der Fabrikant muß sich vielmehr durch eigene Beobachtung und durch Uebung die nöthige Routine in dieser Beziehung erwerben. Indessen wird in gut geleiteten Fabriken zur Controle der Luftzuführung regelmäßig der Sauerstoffgehalt der aus dem Bleikammersystem entweichenden Gase bestimmt, worauf wir später zurückkommen werden.

Der Wasserdampf.

Ebenso wie die Menge der Luft muß auch die des Wasserdampfes, welcher in die Bleikammern eingeführt wird, möglichst genau regulirt werden. Wir haben bereits oben bemerkt, daß es in nicht sehr warmen Gegenden vortheilhaft ist, alles nöthige Wasser als Dampf einzuführen, um auf diese Weise Wärme für den Proceß zu gewinnen. Sodann ist durch die Erfahrung festgestellt worden, daß man die besten Resultate erzielt, wenn man gerade so viel oder ganz unbedeutend mehr Wasserdampf zuführt, als erforderlich ist, um das Schwefelsäurehydrat $4\,HO, SO_3$, oder eine Säure von 1,55 specifischem Gewicht zu bilden, in welcher die krystallisirbare Verbindung der salpetrigen Säure mit Schwefelsäure nicht bestehen kann, und die auch weit schwieriger Salpetersäure aufnimmt, als es Schwefelsäure mit einem größern Wassergehalt thut. Um das vierfache Schwefelsäurehydrat zu bilden, sind auf je 1 Aeq. Schwefel, welches 1 Aeq. Schwefelsäure liefert, 4 Aeq. Wasser nöthig, oder auf 16 Theile Schwefel $4 \times 9 = 36$ Theile Wasser, da das Aequivalentgewicht des Schwefels 16 und das des Wassers 9 ist. Hieraus berechnet sich, daß für je 1 Kilogramm Schwefel 2,25 Kilogramm Wasserdampf in die Bleikammern eingeführt werden müssen. Es ist nun von größter Wichtigkeit für den guten Gang des Processes, daß sich der Wasserdampf in den Bleikammern nur in dem Maße verdichtet, als er zur Bildung von vierfachem Schwefelsäurehydrat in Anspruch genommen wird, weil bei Verdichtung größerer Quantitäten von Wasser Salpetersäure gebildet und dem Gasgemenge entzogen wird, und weil außerdem die Nachtheile einer unnöthigen Verdünnung des Productes eintreten. Aus diesem Grunde wirft sich die Frage auf, wie viel Wasser in dem Gasgemenge der Bleikammern als Dampf bestehen kann. Zur Beantwortung dieser Frage dient die nachfolgende Rechnung.

Auf Seite 360 wurde bereits entwickelt, daß aus dem Volum V eines Gases bei 0° Temperatur und 760 Millimeter Spannung (Barometerstand) durch Sättigung mit Wasserdampf bei dem Barometerstande von b Millimeter und der Temperatur von t^0 C. das Volum

$$V' = \frac{(273 + t)\, V.\, 760}{273\,(b - e)}$$

entsteht, wobei e die dem gesättigten Wasserdampfe bei der Temperatur t^0 C. zukommende Spannung ist. Nun haben wir auf Seite 359 ferner gefunden, daß für je 1 Kilogramm Schwefel, welches verbraucht werden soll, 6199 Liter Luft

bei 0° Temperatur und 760 Millimeter Spannung, deren Volum durch Bildung von schwefliger Säure nicht verändert wird, in den Apparat einzuführen sind. Diese 6199 Liter Gas bilden also durch Sättigung mit Wasserdampf beim unveränderten Barometerstande von 760 Millimetern und bei der Temperatur von 50° C., welche nach unseren Beobachtungen das Gasgemenge bald nach seinem Eintritt in die erste Bleikammer gewöhnlich besitzt und bei welcher dem Wasserdampfe die Spannung von 92 Millimeter Quecksilber zukommt, das Volum

$$\frac{(273 + 50)\ 6199\ .\ 760}{273\ (760 - 92)} \doteq 8345 \text{ Liter.}$$

Dasselbe ist mit Wasserdampf von 92 Millimeter Spannung und einem Gasgemenge von 760 — 92 = 668 Millimeter Spannung erfüllt (siehe S. 359). Nun wiegt aber 1 Liter Wasserdampf bei 0° Temperatur und bei 760 Millimeter Quecksilberspannung 0,804343 Gramm und bildet nach der auf S. 359 entwickelten Formel

$$\frac{(273 + t)\ V\ .\ 760}{273\ .\ b}$$

bei 50° C. und bei 92 Millimeter Spannung das Volum von

$$\frac{(273 + 50)\ 760}{273\ .\ 92} = 9{,}7739 \text{ Liter,}$$

weil Dämpfe, die durch Veränderungen der Temperatur und des Druckes in den ungesättigten Zustand übergehen, sich ebenso wie Gase verhalten. Nach der Proportion

$$9{,}7739 : 0{,}804343 = 8345 : x,$$

woraus sich

$$x = \frac{0{,}804343\ .\ 8345}{9{,}7739} = 686{,}8 \text{ Gramm}$$

berechnet, wiegt also der Wasserdampf, welchen die für je 1 Kilogramm Schwefel in die Bleikammern einzuführenden Gase, indem sie ihr Volum auf 8345 Liter bei 50° C. und 760 Millimeter Spannung ausdehnen, aufnehmen können, 686,8 Gramm oder 0,6868 Kilogramm, während nach der Berechnung auf S. 362 im Ganzen 2,250 Kilogramm Wasserdampf für diese Menge Schwefel nöthig sind. Hieraus könnte man schließen, daß für je 1 Kilogramm Schwefel nur $\frac{686{,}8}{2250}$ Gramm Wasserdampf, also etwa 30,5 Proc. der nöthigen Menge sogleich anfangs mit den Gasen eingeführt werden dürften. Dieser Schluß würde aber irrig sein, weil die über den Sättigungspunkt hinaus eingeführte Dampfmasse sich nicht alsbald zu Tropfen verdichtet, sondern äußerst fein vertheilt, einem Nebel ähnlich, sich in der Bleikammer verbreitet und in diesem Zustande den Schwefelsäurebildungsproceß wahrscheinlich fördert. Die Menge von Wasser, welche sich außer dem Dampf, in solcher Weise vertheilt, in den Gasen erhalten kann, ist nicht bekannt.

Bei der auf Seite 343 beschriebenen Einrichtung wird der größte Theil des Wasserdampfes an einer einzigen Stelle beim Eintritt der Gase in die große Bleikammer zugeführt. In vielen neueren Fabriken leitet man dagegen den Wasser-

dampf vertheilt durch mehrere Röhren in die große Bleikammer, aber nicht an den richtigen Stellen, sondern nahe über dem Boden der Kammer, indem man keine Rücksicht auf den Weg nimmt, welchen die Gase darin zurücklegen. Die Einströmung des Dampfs sollte aber in Uebereinstimmung mit diesem Wege geregelt werden.

In den Fabriken, in welchen man die aus dem Bleikammersystem entweichende salpetrige Säure nicht nach dem später zu beschreibenden Verfahren von Gay-Lussac wiedergewinnt, vertheilt man den Wasserdampf auf die einzelnen Kammern in der Regel so, daß die letzten kleinen Kammern weit mehr davon erhalten, als zur Bildung des vierfachen Schwefelsäurehydrats erforderlich wäre, und daß sich in der vorletzten Kammer eine Schwefelsäure von etwa 30° Bé. und in der letzten eine solche von nur 20° Bé. bildet. Bei diesem Betriebe wird der Wasserdampf, welcher für die in der großen Kammer entstehende Schwefelsäure nöthig wäre, zum Theil durch das überschüssige Wasser der aus den kleinen Kammern zufließenden Schwefelsäure ersetzt, und muß demgemäß entsprechend vermindert werden. Durch vorstehendes Verfahren beabsichtigt man die salpetrige Säure oder Untersalpetersäure in den kleinen Kammern zu zersetzen und daselbst mit der Schwefelsäure eine möglichst große Menge von Salpetersäure zu condensiren, welche dann in der großen Kammer durch Einwirkung von schwefliger Säure wieder für den Proceß gewonnen werden soll. Es ist indessen keineswegs festgestellt, daß auf diese Weise wirklich ein erheblicher Vortheil erzielt werden kann; vielmehr ist ein Nachtheil dieses Verfahrens constatirt worden, der darin seinen Grund hat, daß verdünnte Schwefelsäure, welche Salpetersäure enthält, das Blei sehr rasch angreift, und zwar um so leichter, je schwächer sie ist. Deshalb läßt man die Stärke der Säure in der letzten Kammer niemals unter 20° Bé. herabsinken.

Wahrscheinlich ist es unter allen Umständen vortheilhafter, den Wasserdampf auf die verschiedenen Bleikammern so zu vertheilen, daß sich in allen Schwefelsäure bildet, welche nicht mehr oder doch nicht bedeutend mehr Wasser als das vierfache Hydrat enthält. Dieses geschieht denn auch jetzt in allen Fabriken, in denen die salpetrige Säure nach dem Verfahren von Gay-Lussac wiedergewonnen wird, weil dazu ein möglichst geringer Wassergehalt der entweichenden Gase, welche diesem Processe unterworfen werden sollen, nöthig ist.

Die Dampfmenge läßt sich weit leichter gehörig reguliren als die Luftmenge, besonders dann, wenn man mit geringem Druck arbeitet. Der Heizer des Dampfkessels erlangt bald die nöthige Uebung, um das Manometer fortwährend auf dem richtigen Stande zu erhalten und dadurch die Gleichmäßigkeit der Dampfeinströmung bei unverändert bleibenden Oeffnungen der Dampfhähne zu sichern.

Störungen des Processes entstehen rascher und leichter durch einen Ueberschuß als durch einen Mangel von Wasserdampf, da im ersten Falle dem Gasgemenge erhebliche Quantitäten von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure durch Zersetzung entzogen und als Salpetersäure condensirt werden können. Hierdurch kann der Proceß so sehr gestört werden, daß er sofort unterbrochen werden muß.

Ein Mangel von Wasserdampf, bei welchem der Proceß durch Bildung der krystallisirbaren Verbindung von Untersalpetersäure und Schwefelsäure beeinträchtigt wird, kann dagegen eine gewisse Zeit lang fortdauern, ohne die Unterbrechung der Arbeit nöthig zu machen, weil die erwähnte Verbindung, sobald sie in die am

Boden der Kammer befindliche Schwefelsäure gelangt ist, zersetzt wird und ihre salpetrige Säure an das Gasgemenge zurückgiebt. Dies dauert so lange fort, bis jene Schwefelsäure so stark geworden ist, daß sie diese Zersetzung nicht mehr bewirken kann.

Der Weg durch die Bleikammern, welcher den Gasen angewiesen ist.

Es leuchtet ein, daß die Art und Weise, in welcher das Gasgemenge sich in dem Bleikammersystem zu vertheilen und fortzubewegen strebt, von bestimmendem Einfluß auf dessen Construction sein muß, und daß diese jener Tendenz anzupassen ist, damit sie nicht störend und hemmend wirke.

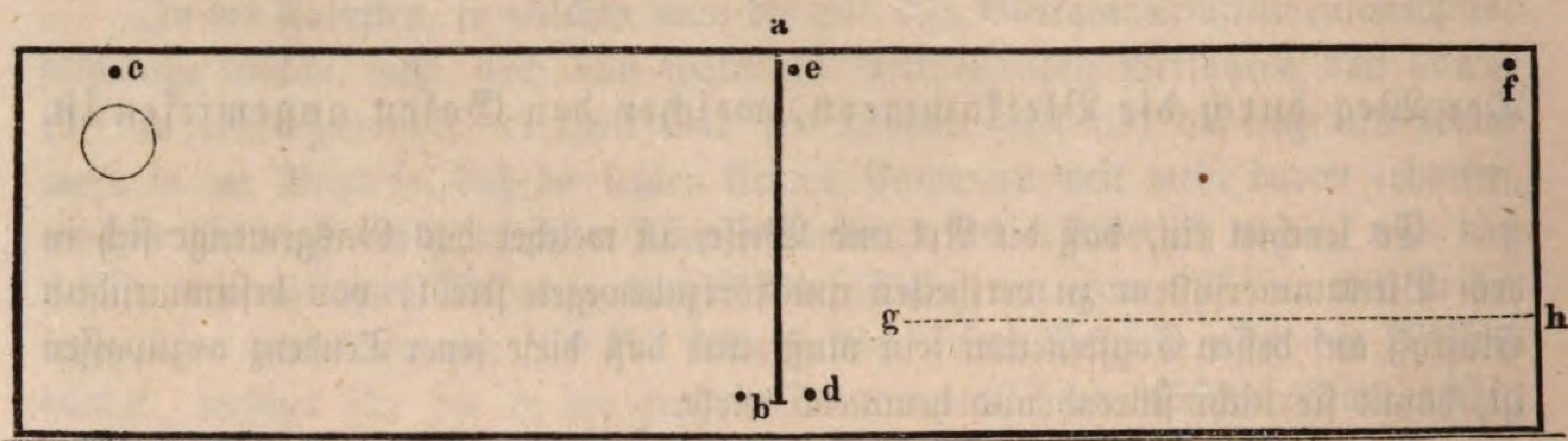
Da die Gase auf ihrem Wege vom Schwefelbrenner nach den Bleikammern durch die starke Mauerung des Schornsteines, in welchem sie aufsteigen, vor Abkühlung geschützt werden, so strömen sie heiß in die Kammern ein und kühlen sich während des Durchgangs durch dieselben allmälig bis zur Temperatur der Atmosphäre ab. Deshalb gestattet die Beobachtung der Temperaturen an verschiedenen Stellen der Bleikammern einen Schluß auf die relative Zeit, welche vom Eintritt der Gase in die Kammer bis zu deren Ankunft an den betreffenden Stellen verflossen ist, indem die Gase um so kälter sind, je länger sie in den Bleikammern zugebracht haben. Die Abnahme der Temperatur bezeichnet also den Weg, den die Gase zurückgelegt haben. Bei Beobachtung der Temperatur in der ersten Kammer *D* des durch die Figuren 79, 80 und 81 dargestellten Systems fanden wir dieselbe unmittelbar unter der Decke der Kammer, an dem Ende, bei welchem die Gase aus dem Schwefelofen einströmen, 53° C., und am entgegengesetzten Ende, bei welchem die Gase nach der zweiten Kammer abziehen, 49° C. In der zwei Meter über dem Boden der Bleikammer befindlichen horizontalen Schicht herrschte überall am vordern sowohl als auch am hintern Ende der Kammer die gleiche Temperatur von 47° C., und in der 1,6 Meter über dem Boden der Kammer befindlichen horizontalen Schicht fanden wir die ebenfalls überall gleiche Temperatur von 45½° C. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß die Gase, nachdem sie in die Kammer gelangt sind, sich zunächst unter der Decke derselben ausbreiten und dann gleichmäßig niedersinken. Man kann sich also den Inhalt der Kammer in horizontale Schichten getheilt denken, deren Temperatur nach unten allmälig abnimmt, und die fortwährend herabsinken, indem neue Gase, welche in die Kammer strömen, ihre Stelle einnehmen.

Wir theilten nun die Kammer, wie es Fig. 89 (a. f. S.) zeigt, durch eine bis 0,5 Meter über den Boden herabgehende verticale Scheidewand *a b* in zwei Abtheilungen und beobachteten in denselben folgende Temperaturen.

An der Decke der ersten Abtheilung über der Einströmungsöffnung bei *c* hatten die Gase 60° C., und 0,5 Meter über dem Boden bei *b* an der Scheidewand wurden 52½° C. gefunden; in derselben Höhe der zweiten Abtheilung 0,5 Meter von der Scheidewand entfernt bei *d* zeigten die Gase nur 50° C., während sie an der Decke dieser Abtheilung dicht an der Scheidewand bei *e* noch 51½° C., aber am entgegengesetzten Ende bei *f* nur noch 48° C. hatten; in der 1,6 Meter

über dem Boden befindlichen horizontalen Schicht, welche durch die punktirte Linie *gh* angedeutet ist, fand man an den mehr als 1,5 Meter von der Scheidewand entfernten Punkten überall die gleiche Temperatur von $46^1/_2{}^0$ C.

Fig. 89.



Aus dem Vorstehenden folgt, daß die in der ersten Abtheilung der Kammer niedergegangenen Gase, sobald sie unter der Scheidewand hinweg in die zweite Abtheilung gelangt sind, dicht an der Scheidewand in die Höhe steigen, sich dann wiederum an der Decke ausbreiten und von dort gleichmäßig herabsinken, so daß also in der Nähe der Scheidewand zwei Strömungen — nämlich eine aufsteigende und eine absteigende — an einander vorübergehen. Die Natur der gasförmigen Körper gestattet indessen nicht, daß diese beiden Ströme scharf von einander getrennt bleiben; es müssen sich vielmehr an ihren Grenzen die Gase derselben bis zu einem gewissen Grade mit einander vermengen, was auch dadurch bestätigt wird, daß wir beim Punkt *d*, 0,5 Meter von der Scheidewand entfernt, eine mittlere Temperatur von 50^0 C. fanden.

Aus obigen Mittheilungen geht hervor, daß man die Gase oben unter der Decke in die erste Bleikammer einführen, und unten nahe über dem Boden aus derselben ausströmen lassen muß. Wenn man der ersten dieser Vorschriften entgegenhandelt und die Gase unten in die Kammer einführt, so verliert man an Zugkraft durch die Verminderung der Höhe des vom Schwefelofen aufsteigenden Canals und dadurch, daß dann die beiden im Innern der Bleikammer aneinander vorübergehenden Gasströme sich gegenseitig hemmen. Dies wirkt, je nach den Umständen, mehr oder weniger nachtheilig auf den Gang der Operation ein, hat indessen eine Störung derselben nicht nothwendig zur Folge. Wenn man aber die zweite der obigen Vorschriften nicht befolgt und das Verbindungsrohr, welches die Gase nach der zweiten Kammer führt, aus der ersten Kammer nicht unten, sondern oben austreten läßt, so sind sehr bedeutende Verluste unvermeidlich. Bei einer solchen Einrichtung gehen nämlich die Gase in der ersten Kammer nicht regelmäßig nieder, sondern strömen größtentheils unter deren Decke hinweg durch das Verbindungsrohr unmittelbar in die zweite Kammer ein, während in dem tiefer als die Ausströmungsöffnung liegenden Raume der ersten Kammer eine Stagnation eintritt, in deren Folge dieser Raum mehr und mehr mit Stickstoff erfüllt wird. Er kommt hierdurch außer Wirksamkeit, oder bleibt vielmehr nur insoweit für den Proceß wirksam, als nach den Gesetzen der Diffusion ein langsamer Wechsel der Gase in ihm Statt findet. Es war uns Gelegenheit gegeben, in recht auffallender Weise zu erfahren, wie groß die Verluste sein können, welche durch die in Rede

stehende fehlerhafte Construction veranlaßt werden. In einer toskanischen Fabrik, in welcher das Verbindungsrohr oben dicht unter der Decke aus der ersten Kammer austrat und die Gase oben in die zweite Kammer einführte, ging der Proceß so schlecht von Statten, daß man lange Zeit hindurch von 100 Theilen Schwefel nicht mehr als 150 Theile Schwefelsäuremonohydrat erhielt. Wir brachten das Ausbringen sofort auf 285 Theile Schwefelsäuremonohydrat aus 100 Theilen Schwefel, indem wir nur das fehlerhaft angebrachte Verbindungsrohr hinwegnahmen und durch ein anderes ersetzten, welches unten nahe über dem Boden aus der ersten Kammer austrat und die Gase oben in die zweite Kammer einführte.

Nach Vorstehendem brauchen wir kaum zu bemerken, daß wenn man in der Absicht Blei zu ersparen an Statt mehrerer Kammern eine größere anwenden will, welche von Scheidewänden in verschiedene Abtheilungen getheilt ist, sämmtliche Scheidewände so angebracht sein müssen, daß sie nur unten den Uebergang der Gase aus einer in die andere Abtheilung gestatten, — nicht aber abwechselnd unten und oben, wie man es in verschiedenen technischen Schriften und Lehrbüchern angegeben findet.

Aus der besprochenen Art der Fortbewegung des Gasgemenges folgt, daß theoretisch eine einzige Bleikammer zur vollständigen Gewinnung aller Schwefelsäure aus den verwendeten Gasen genügen müßte, wenn man dieser Kammer eine Höhe gäbe, welche zur Vollendung des Processes während des Herabsinkens der Gase in derselben hinreichend wäre. Da es aber in der Praxis nicht möglich ist, den Gang der Operation so genau zu regeln, daß sich die Schwefelsäurebildung zu jeder Zeit in derselben Schicht der Gase vollendet, und da es ferner unvermeidlich ist, daß gleichzeitig mit den Gasen der tiefsten Schichten dem Abzugsrohr auch eine gewisse Menge von Gasen aus den höheren Schichten zufließt, so müßte man, um mit einer einzigen Kammer ohne Verlust zu arbeiten, deren Höhe so groß machen, daß schon beträchtlich über dem Boden derselben die Bildung der Schwefelsäure vollendet würde. Der ganze untere Theil der Kammer würde dadurch nutzlos für den Proceß werden, und außerdem könnte auch eine Störung der Fortbewegung des Gasgemenges entstehen, weil sich die Ursache seines Herabsinkens, nämlich die Zunahme seines specifischen Gewichts, mehr und mehr vermindert, indem die Erniedrigung der Temperatur der Gase um so langsamer fortschreitet, je mehr sie sich derjenigen der Umgebung nähert.

Aus diesen Gründen ist es vortheilhafter, die Vollendung der Schwefelsäurebildung nicht in der ersten Kammer zu erzwingen, sondern sich damit zu begnügen, in derselben die Hauptmenge des Products zu erzeugen. Deshalb läßt man die Gase vor ihrer vollständigen Erschöpfung an nutzbarem Material aus der ersten Kammer austreten und führt sie in eine zweite und aus dieser in eine dritte Kammer ein, welche beide von weit kleineren Dimensionen als die erste sind, weil sie viel geringere Gasmengen zu empfangen haben. Man läßt auch bei diesen Kammern die Gase oben einfließen und unten ausströmen, was um so nothwendiger ist, wenn man, wie es in der Regel geschieht, neuen Wasserdampf mit den Gasen einführt, wodurch deren Temperatur erhöht und deren specifisches Gewicht vermindert wird, so daß während des Verweilens in den kleinen Kammern von

Neuem eine Temperaturerniedrigung und eine Zunahme des specifischen Gewichtes eintreten muß.

Die oben beschriebene Art der Fortbewegung des Gasgemenges in der ersten Kammer kann, wie schon erwähnt, nur eine Folge der Zunahme seines specifischen Gewichtes sein, auf welches die Abkühlung vergrößernd einwirkt, und welches außerdem durch die Condensation eines Theils der Gase und des Wasserdampfes in verschiedener Weise modificirt wird. Wir wollen nun die Dichtigkeit, welche das Gasgemenge unmittelbar nach seinem Eintritt in die erste Bleikammer hat, und diejenige, welche das aus der letzten Bleikammer austretende Gasgemenge besitzt, berechnen, um dadurch zu verificiren, ob im Laufe des Processes wirklich eine Zunahme der Dichtigkeit Statt findet.

Bereits auf Seite 356 haben wir berechnet, daß 1 Liter des trocknen, aus schwefliger Säure, Sauerstoff und Stickstoff bestehenden Gasgemenges, welches in die erste Bleikammer eingeführt wird, 1,4547 Gramm wiegt, wenn es 0^0 Temperatur und 760 Millimeter Quecksilberspannung besitzt. Ferner wurde auf Seite 360 entwickelt, daß ein Gasvolum V von 0^0 Temperatur und 760 Millimeter Spannung durch Sättigung mit Wasserdampf bei der Temperatur von t^0 C. und der Spannung von b Millimeter das neue Volum

$$V' = \frac{(273 + t)\, V.760}{273\,(b - e)}$$

bildet, wobei e die Spannung ist, welche dem gesättigten Wasserdampf bei der Temperatur t^0 C. zukommt. Endlich haben wir auf Seite 363 schon erwähnt, daß die Temperatur des Gasgemenges sogleich nach seinem Eintritt in die erste Bleikammer zu etwa 50^0 C. angenommen werden kann, und daß bei dieser Temperatur $e = 92$ Millimeter ist.

Aus Vorstehendem ergiebt sich, daß aus je 1 Liter des Gasgemenges von 0^0 Temperatur und 760 Millimeter Spannung durch die Sättigung mit Wasserdampf bei 50^0 C. in der ersten Bleikammer unter dem unveränderten Drucke von 760 Millimeter das Volum

$$V' = \frac{(273 + 50).1.760}{273\,(760 - 92)} = 1{,}346 \text{ Liter}$$

gebildet wird, dessen Gewicht gleich ist dem Gewicht von 1 Liter des trocknen Gasgemenges von 0^0 Temperatur und 760 Millimeter Spannung mit Hinzurechnung des Gewichts der in jenem Volum vertheilten 1,346 Liter Wasserdampf von 92 Millimeter Spannung.

Da nun 1 Liter Wasserdampf von 0^0 Temperatur und 760 Millimeter Spannung, welches 0,804343 Gramm wiegt, bei 50^0 C. und der Spannung von 92 Millimeter das Volum

$$\frac{1.(273 + 50)\, 760}{273.92} = 9{,}7739 \text{ Liter}$$

liefert (vergl. S. 363), so wiegen nach der Proportion

$$9{,}7739 : 0{,}804343 = 1{,}346 : x$$

jene 1,346 Liter Wasserdampf von 92 Millimeter Spannung 0,1108 Gramm.

Das Gesammtgewicht von 1,346 Liter des bei 50° C. und 760 Millimeter Spannung mit Wasserdampf gesättigten Gasgemenges beträgt also:

$$1{,}4547 + 0{,}1108 = 1{,}5655 \text{ Gramm, oder}$$

$$1 \text{ Liter dieses Gasgemenges wiegt } \frac{1{,}5655}{1{,}346} = 1{,}163 \text{ Gramm.}$$

Wir haben nun in ähnlicher Weise das Gewicht des aus den Bleikammern austretenden Gasgemenges zu berechnen, welches den überschüssig eingeführten Sauerstoff und allen Stickstoff, also nach den Mittheilungen auf Seite 355, in trocknem Zustande 0,05 Liter Sauerstoff und 0,95 Liter Stickstoff in je 1 Liter enthält, aber mit Wasserdampf gesättigt ist. Um sicher zu sein, daß wir das Gewicht dieses Gasgemenges in keinem Falle zu hoch finden, nehmen wir dessen Temperatur zu 20° C. an, obgleich sie in der Regel niedriger ist.

Da bei 0° Temperatur und 760 Millimeter Spannung 1 Liter trocknes Sauerstoffgas 1,4298 Gramm und 1 Liter trocknes Stickstoffgas 1,2562 Gramm wiegt, so beträgt bei derselben Temperatur und Spannung das Gewicht von 1 Liter des obigen Gasgemenges

$$0{,}05 \cdot 1{,}4298 + 0{,}95 \cdot 1{,}2562 = 1{,}26488 \text{ sei } 1{,}2649 \text{ Gramm.}$$

Aus je 1 Liter desselben bildet sich aber bei unverändert bleibendem Druck, nach der Formel

$$V' = \frac{(273 + t)\, V . 760}{273\, (b - e)}$$

(vergl. S. 360 u. 368) durch Sättigung mit Wasserdampf bei der Temperatur von 20° C., bei welcher die Spannung des letztern 17,391 Millimeter beträgt,

$$\frac{(273 + 20) . 1 . 760}{273\, (760 - 17{,}391)} = 1{,}098 \text{ Liter.}$$

Da nun 1 Liter Wasserdampf von 0° Temperatur und 760 Millimeter Spannung, welches 0,804343 Gramm wiegt, bei 20° C. und 17,391 Millimeter Spannung das Volum

$$\frac{1\, (273 + 20)\, 760}{273 . 17{,}391} = 46{,}902 \text{ Liter}$$

liefert (vergl. S. 363 u. 368), so wiegen nach der Proportion

$$46{,}902 : 0{,}804343 = 1{,}098 : x$$

jene 1,098 Liter Wasserdampf von 17,391 Millimeter Spannung 0,0188 Gramm. Das Gesammtgewicht von 1,098 Liter des bei 20° C und 760 Millimeter Spannung mit Wasserdampf gesättigten Gasgemenges beträgt also

$$1{,}2649 + 0{,}0188 = 1{,}2837 \text{ Gramm, oder}$$

$$1 \text{ Liter dieses Gasgemenges wiegt } \frac{1{,}2837}{1{,}098} = 1{,}169 \text{ Gramm,}$$

und ist also schwerer als 1 Liter des mit Dampf gesättigten Gasgemenges sogleich nach seinem Eintritt in die erste Bleikammer, dessen Gewicht wir oben nur 1,163 Gramm gefunden haben.

In Beziehung auf die Resultate der vorstehenden Berechnungen müssen wir noch die folgenden Umstände erwähnen:

Es wurde angenommen, daß das aus den Bleikammern austretende Gasgemenge keine schweflige Säure mehr enthalte, obgleich eine ganz vollständige Benutzung der letztern in der Praxis nicht erreicht wird, vielmehr eine kleine Menge derselben unverdichtet bleibt. Dieser Umstand, dessen Einfluß überhaupt sehr gering ist, kann nur vergrößernd auf das Gewicht, welches für das austretende Gasgemenge gefunden wurde, wirken, weil jedes der darin enthaltenen Gase eine viel geringere Dichtigkeit besitzt, als die schweflige Säure. Die aus obigen Berechnungen gezogene Schlußfolgerung kann also dadurch nicht entkräftet, vielmehr nur noch augenscheinlicher gemacht werden.

Ferner konnten die Stickstoffverbindungen nicht in Rechnung gezogen werden, weil wir noch nicht gewiß wissen, ob salpetrige Säure oder Untersalpetersäure im Gasgemenge der Bleikammern enthalten ist und weil auch noch keine vollständigen Untersuchungen über die Dichtigkeiten und Spannungen der Dämpfe jener Säuren vorliegen. Indessen ist zu bemerken, daß theoretisch die Stickstoffverbindungen nicht consumirt werden, sondern vollständig in den austretenden Gasen vorhanden sein sollen; sie könnten dann in Folge der Abkühlung, welche sie beim Durchgang durch die Bleikammern erleiden, ebenfalls nur vergrößernd auf die oben gefundene Differenz zwischen dem Gewicht der austretenden Gase und demjenigen des ursprünglichen Gasgemenges in den Bleikammern wirken. Allerdings geht ein Theil der Stickstoffverbindungen beim Proceß verloren und wird dem Gasgemenge enthoben, und in Folge davon wäre ein Einfluß auf das Resultat der Rechnung in einem der obigen Schlußfolgerung entgegengesetzten Sinn denkbar. Die nachfolgende Betrachtung wird uns aber zeigen, daß das mögliche Maximum eines solchen Einflusses viel zu klein ist, um Zweifel an der Richtigkeit der Schlußfolgerung hervorzurufen.

Bei guter Arbeit muß man für je 100 Theile Schwefel, welche verbrannt werden, höchstens die aus 7 Theilen Natronsalpeter resultirende Salpetersäure in die Bleikammern einführen. Diese Menge entspricht 3,79 Theilen Untersalpetersäure für 100 Theile Schwefel. Auf je 1 Kilogramm Schwefel kommen also 37,9 Gramm Untersalpetersäure, welche als Dampf von 0° Temperatur und 760 Millimeter Spannung 18,3 Liter bilden müßten, weil für 1 Liter dieses Dampfes das Gewicht von 2,0715 Gramm festgestellt ist.

Nun haben wir bereits auf Seite 363 gefunden, daß auf je ein Kilogramm Schwefel, welches verbrannt wird, nach der Sättigung mit Dampf 8345 Liter Gasgemenge von 50° C. und 760 Millimeter Spannung entstehen, und in diesem Gasvolum vertheilen sich obige 18,3 Liter Untersalpetersäure. Daß dadurch keine wesentliche Aenderung der Dichtigkeit verursacht werden kann, und daß die Resultate der vorstehenden Rechnungen durch Zuziehung der Säuren des Stickstoffs keine Abänderung erleiden können, durch welche die Schlußfolgerung alterirt würde, fällt ohne Weiteres in die Augen.

Nachdem wir hiernach die aus den Temperaturbeobachtungen gefolgerte Art der Fortbewegung des Gasgemenges durch die Berechnung der Dichtigkeiten be-

stätigt gefunden haben, werden wir jetzt die Leitung der Operation noch näher betrachten.

Die Eintheilung der Arbeit.

Da es zur Erzielung eines möglichst guten Resultates nöthig ist, den Proceß stets in vollkommen gleichmäßigem Gange zu erhalten, so theilt man den täglich zu verbrauchenden Schwefel in 24 gleich große Portionen ein, von denen regelmäßig eine nach Ablauf von je einer Stunde verbraucht wird.

Wenn man die Salpetersäure im Schwefelofen durch Zersetzung von Salpeter mit Schwefelsäure entwickelt, so verfährt man mit diesen Materialien ebenso. Schwefel und Salpeter werden in einzelnen Portionen für den ganzen Tag durch den Werkführer abgewogen und in passenden Gefäßen in der Nähe des Schwefelbrenners aufgestellt; die zur Zersetzung des Salpeters nöthige Schwefelsäure wird aber durch den Arbeiter selbst, bei jeder Beschickung des Brenners, mit Hülfe eines graduirten Bleigefäßes, abgemessen. Sie befindet sich in einem Bleibehälter, in dem sie durch Beimischung von Wasser auf einen bestimmten Aräometergrad gebracht wird.

Es ist rathsam, diese Säure mindestens bis auf 45° Bé. zu verdünnen, damit sie das Salz während der Zersetzung vollständig auflöse, wodurch Sicherheit gegeben wird, daß nicht einzelne fest bleibende Theilchen desselben ihrer Einwirkung entgehen.

Der Schwefel wird, wie wir schon früher mitgetheilt haben, ein wenig befeuchtet, um Verflüchtigung desselben möglichst zu vermeiden. Der Arbeiter breitet zu diesem Zwecke die abgewogene, grob gestoßene Portion, welche zunächst in den Schwefelbrenner eingebracht werden soll, auf einer an drei Seiten mit einem Bord versehenen hölzernen Pritsche gleichmäßig aus, und gießt dann eine abgemessene Menge von Wasser darüber, die mehrere Procente vom Gewicht des Schwefels betragen kann. Mittelst einer kleinen eisernen Krücke wird die Masse mehrmals gewendet und durchgearbeitet, um das Wasser gleichmäßig zu vertheilen. Diese Manipulation wird vor dem vollständigen Abbrennen einer jeden Beschickung vorgenommen und dann wird auch einer der eisernen Töpfe, welche zur Zersetzung des Salpeters dienen, mit den erforderlichen Materialien gefüllt, damit zur möglichst raschen Beschickung des Schwefelbrenners Alles bereit sei.

Da eine Stunde zur vollständigen Austreibung aller Salpetersäure aus dem Salpeter nicht immer genügt, so läßt man die Töpfe während der Dauer von zwei Schwefelverbrennungen im Brenner, so daß also fortwährend zwei Portionen Salpeter in demselben stehen. Vor dem Einbringen jeder neuen Beschickung wird zunächst der am längsten im Brenner gewesene Salpetertopf herausgezogen, und darauf entfernt man mittelst einer eisernen Krücke die vom verbrannten Schwefel zurückgebliebene Asche. Nachdem der Brenner gereinigt ist, wird die neue Portion Schwefel mit einer breiten, aus Eisenblech gefertigten, Schaufel von der Pritsche abgenommen und in denselben geworfen. Darauf setzt man den Topf mit Salpeter und Schwefelsäure ein, und schließt dann sogleich die Thür. Das gebildete schwefelsaure Kali wird, während es noch warm und weich ist, mit Hülfe eines eisernen Löffels aus den Töpfen herausgenommen.

Wenn man mit fertig gebildeter Salpetersäure arbeitet, so beschränken sich

die Manipulationen beim Schwefelbrenner auf die Zubereitung des Schwefels, die Eintragung desselben und die Reinigung des Brenners. Wie bereits früher mitgetheilt wurde, läßt man bei diesem Betrieb die nöthige Salpetersäure continuirlich in die Apparate, in denen sie zersetzt wird, einfließen.

In der von uns beschriebenen Fabrik hat der Arbeiter, welcher beim Schwefelbrenner beschäftigt ist, zugleich den Dampfkessel zu besorgen. Er muß dessen Feuerung so regelmäßig leiten, daß niemals erhebliche Schwankungen des Manometerstandes eintreten. Die bei Vermehrung oder Verminderung der Production sowie auch in Folge atmosphärischer Einflüsse nöthigen Veränderungen der Dampfmengen, welche für alle Kammern in gleichen Verhältnissen eintreten sollen, werden auf sehr einfache Weise bewirkt, indem man den Manometerstand so viel als nöthig verändert, die Dampfhähne aber in ihrer bisherigen Stellung läßt.

Wenn dagegen die Dampfmenge nicht für sämmtliche, vielmehr nur für einzelne Kammern verändert werden soll, so bewirkt man dies durch Stellung der zugehörigen Dampfhähne, und behält den bisherigen Manometerstand unverändert bei.

Der Betrieb wird Tag und Nacht ununterbrochen fortgeführt, indem zwei Arbeiter mit einander wechseln, von denen also jeder 12 Stunden täglich beschäftigt ist.

Die soeben geschilderte Eintheilung der Arbeit muß beim Beginn des Betriebs, so lange bis die Temperatur im Apparat die gehörige Höhe erreicht hat und bis der Proceß in vollkommen guten Gang gekommen ist, etwas modificirt werden. Um möglichst rasch einen normalen Betrieb herzustellen, erwärmt man zunächst den Schwefelbrenner durch Kohlenfeuer, was am besten vermittelst des in Fig. 81 sichtbaren, mit *z* bezeichneten Rostes geschieht. Wenn aber diese Einrichtung nicht vorhanden ist, so bringt man das Brennmaterial in den Schwefelbrenner selbst ein, und läßt den Rauch durch eine zu diesem Zwecke angebrachte Oeffnung abziehen, indem man die Communication des Schwefelbrenners mit den Bleikammern bis zur Beendigung dieser Heizung durch Sperrung des verticalen Canals unterbricht.

Nachdem der Schwefelbrenner auf diese Weise genügend erwärmt, seine Communication mit den Bleikammern wieder hergestellt, und die Oeffnung, welche zur Abführung des Rauchs diente, vermauert worden ist, beginnt man die Operation. Dabei ist es zweckmäßig, den Brenner in der ersten Zeit jedes Mal mit einer doppelten Portion von trocknem Schwefel zu beschicken, wodurch sich die Temperatur rascher steigert. Auch führt man, um den Proceß schneller in guten Gang zu bringen, während der ersten Tage die doppelte Menge der bei regelmäßigem Gang der Operation erforderlichen Salpetersäure ein, so daß also auf jede doppelte Portion Schwefel eine vierfache Portion Salpeter und Schwefelsäure verwendet wird. Bei Beginn der Operation liefert die einströmende, niemals vollkommen trockne Luft eine genügende Menge von Wasser, um die Schwefelsäurebildung einzuleiten, und man darf nicht gleich anfangs Wasserdampf zuführen, da sich derselbe, so lange die Temperatur in den Kammern noch niedrig ist, leicht verdichten könnte, ohne daß gleichzeitig eine entsprechende Menge von Schwefelsäure gebildet wird; dabei würde sich auch Salpetersäure verdichten. Aus diesem Grunde läßt man erst

dann Wasserdampf in die Kammern einströmen, wenn die Bildung der sogenannten Bleikammerkrystalle beginnt. Anfangs führt man eine sehr geringe Menge davon ein, die man nach und nach bis zu dem regelmäßig erforderlichen Quantum in dem Maße steigert, in welchem sich die Bildung der Schwefelsäure beschleunigt. Um den Zeitpunkt, in welchem die Entstehung der erwähnten Krystalle ihren Anfang nimmt, zu ermitteln, nimmt man von Zeit zu Zeit den Thonpfropf heraus, welcher gegenüber der Gaseinströmungsöffnung in die Wand der ersten Bleikammer eingesteckt ist, und an welchem sich Krystalle ansetzen, sobald deren Bildung in der Kammer beginnt.

Die Fabrikanten von Schwefelsäure behaupten, daß bei Beginn des Processes der Boden der Bleikammern mit Schwefelsäure von einer gewissen Stärke bedeckt sein müsse, um den Proceß alsbald in guten Gang zu bringen. Diese Behauptung muß dahin berichtigt werden, daß an und für sich die Gegenwart von Schwefelsäure im Bassin nicht nöthig ist, daß aber, wenn man das Bassin überhaupt füllen will oder füllen muß, um die Communication der Atmosphäre mit dem Innern der Kammer zu verhindern, dazu kein Wasser genommen werden darf, sondern Schwefelsäure von solcher Stärke, daß sie die salpetrige Säure und die Untersalpetersäure nicht zersetzen kann. Wenn man das Bassin mit den Seitenwänden durch Löthung luftdicht verbunden hat, so ist es überhaupt nicht nöthig beim Beginn des Processes Flüssigkeit hineinzubringen.

So lange der Apparat die gehörige Temperatur noch nicht erlangt hat, geht die Bildung der Schwefelsäure, also die Condensation des Gasgemenges langsam von Statten, und in Folge davon ist der Zug gering, und der Schwefel braucht längere Zeit zur Verbrennung, als später nach Herstellung der normalen Verhältnisse. Man läßt deshalb anfangs, so lange als der Schwefel die regelmäßige Verbrennungszeit noch nicht einhält, sowohl das Gasabzugsrohr als auch die zur Einströmung der Luft dienenden Oeffnungen vollständig offen, und sperrt dann beide nach und nach so viel als erforderlich ist, um die Verbrennungszeit constant und den Proceß in regelmäßigem Gange zu erhalten.

Die Beobachtung des Processes.

Nachdem auf die oben beschriebene Weise der normale Betrieb hergestellt worden ist, muß man, um Störungen des Processes so viel als möglich zu vermeiden und um dieselben leicht verbessern zu können, dessen Gang sorgfältig controliren. Dazu dienen die folgenden Mittel:

1. Die Beobachtung der Stärke der entstehenden Schwefelsäure.
2. Die Untersuchung der entstehenden Schwefelsäure auf Säuren des Stickstoffs.
3. Die Beobachtung der aus den Bleikammern abziehenden Gase.
4. Die Bestimmung des Gehalts der Gase an schwefliger Säure.

5. **Die Bestimmung des Sauerstoffgehalts des austretenden Gasgemenges.**

Die drei ersten dieser Untersuchungsmittel werden in den meisten Schwefelsäurefabriken regelmäßig angewendet, die beiden letzten aber nur in den vollkommen rational betriebenen. Wir wollen dieselben jetzt näher betrachten.

1. Die Beobachtung der Stärke der entstehenden Schwefelsäure.

Man untersucht einmal täglich den Grad der in den Bassins der Kammern befindlichen Schwefelsäure, um sich zu überzeugen, daß dieselbe stets ziemlich gleiche Stärke behält. Eintretende Veränderungen des Ganges der Operation können sich indessen dabei erst nach längerer Zeit zeigen, weil die Menge der neu entstehenden Säure im Verhältniß zum alten Vorrath in den Bassins klein ist. Man muß deshalb, um sich möglichst rasch darüber zu unterrichten, auch den Grad der Säuren, welche aus den Tropfröhrchen der Verbindungsrohre (siehe Fig. 80 *m*) abfließen, regelmäßig viermal bis sechsmal täglich beobachten. An der Stärke dieser Säuren zeigen sich sehr bald die Veränderungen, welche im Verhältniß der Menge des Wasserdampfes zur Menge der gebildeten Schwefelsäure eintreten. Dieselben werden nicht immer durch Veränderungen der absoluten Menge des Wasserdampfes in Folge unregelmäßiger Heizung, sondern auch oft durch Veränderungen der Menge der entstehenden Schwefelsäure veranlaßt, welche in Folge verschiedener Ursachen, z. B. wegen Mangel an Luft oder an Säuren des Stickstoffs, eintreten können.

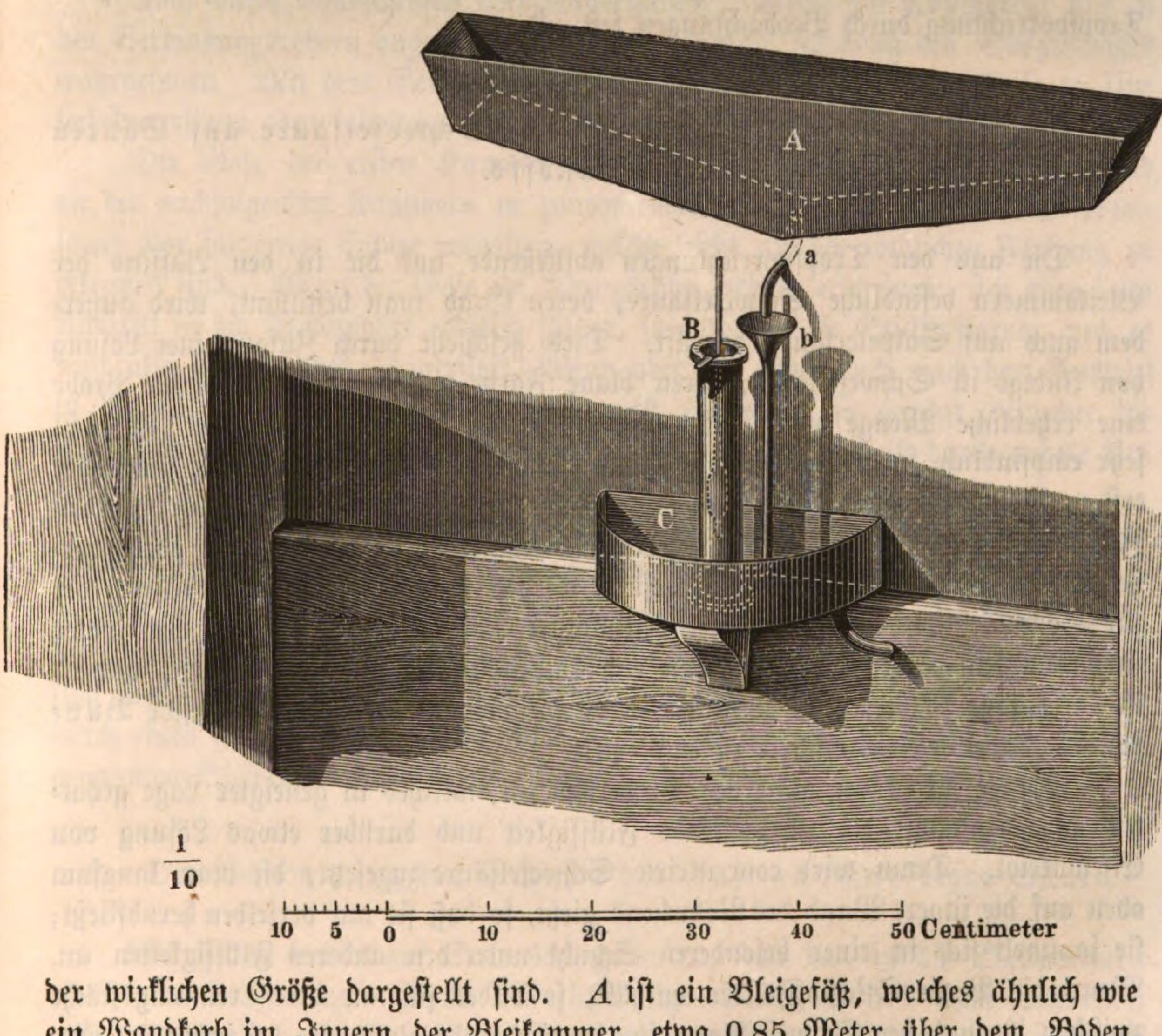
Beim gewöhnlichen Betrieb, bei welchem man in die erste oder große Kammer nicht mehr Wasserdampf einführt, als zur Bildung des darin entstehenden vierfachen Schwefelsäurehydrates erforderlich ist, verdichtet sich in dem nach der folgenden Kammer gehenden Verbindungsrohr aus den nun ärmer an Wasser gewordenen Gasen eine Schwefelsäure, welche salpetrige Säure in Form der oft erwähnten krystallisirbaren Verbindung aufgelöst enthält, und die daher stets um einige Grade stärker ist, als diejenige Säure, welche sich im Bassin der Kammer ansammelt. Auf die Differenz dieser Grade übt auch die aus der zweiten Kammer in die erste übergehende Säure einen Einfluß aus, dessen Größe von ihrer eigenen Stärke abhängt. Wenn man bei der beschriebenen Fabrikeinrichtung die Schwefelsäure in der ersten Kammer auf 52° Bé., die in der zweiten Kammer auf 30° Bé. und die in der dritten Kammer auf 20° Bé. hält, so hat die im Verbindungsrohr zwischen der ersten und zweiten Kammer verdichtete Flüssigkeit in der Regel über 58° Bé., also 6° mehr als die im Bassin der ersten Kammer befindliche. Die im Rohr zwischen der zweiten und dritten Kammer verdichtete Säure zeigt dann ungefähr 35° Bé., ist also um 5° stärker, als die im Bassin der zweiten Kammer, welche durch den Zufluß aus der dritten Kammer verdünnt wird. Die Säure, welche sich im Abzugsrohr der dritten Kammer verdichtet, ist dagegen bei gutem Gang des Processes nicht stärker oder selbst um einige Grade schwächer, als die in dieser Kammer selbst befindliche, welche nicht durch Zufluß schwächerer Säure verdünnt wird. Nur wenn beim Austritt der Gase aus der letzten Kam-

mer ein erheblicher Theil der schwefligen Säure noch nicht in Schwefelsäure verwandelt ist, und also der Proceß noch im Abzugsrohr fortdauert, kann die in demselben condensirte Flüssigkeit stärker sein, als die in der Kammer selbst befindliche.

Wenn die Säure auch in den kleinen Kammern bis auf die Stärke von 52° Bé. gebracht wird, so ist selbstverständlich die in den Abzugsrohren dieser Kammern verdichtete noch um einige Grade stärker und enthält, ebenso wie die aus dem Rohr der großen Kammer abgetropfte Säure, aufgelöste Bleikammerkrystalle.

Bei sehr großen Bleikammern genügen die an den Verbindungsrohren angebrachten Abtropfröhren zur genauen Beurtheilung des Ganges der Operation nicht; man versieht deshalb solche Kammern noch an verschiedenen anderen Stellen mit besonderen Abtropfeinrichtungen, welche durch Fig. 90 im Maßstab von $^1/_{10}$

Fig. 90.



der wirklichen Größe dargestellt sind. *A* ist ein Bleigefäß, welches ähnlich wie ein Wandkorb im Innern der Bleikammer, etwa 0,85 Meter über dem Boden, angebracht und an der Wand festgelöthet ist. Die in diesem Gefäß aufgefangene Säure fließt durch das Abzugsrohr *a*, welches die Wand der Bleikammer durchbricht und daran verlöthet ist, in das cylindrische Bleigefäß *B*, in dem sich ein Aräometer befindet. Das Gefäß ist nahe über seinem Boden mit dem seitlichen Ansatzrohre *b* versehen, welches höher als *B* ist und oben mit einem Trichter endigt, in den die Säure einfällt. In Folge des hydrostatischen Druckes fließt

also die Säure fortwährend unten in das Gefäß B ein und oben durch eine kleine Schnauze wieder heraus, und gelangt in den Behälter C, aus welchem sie durch ein kleines Rohr in die Bleikammer zurückgeführt wird.

Diese Tropfvorrichtungen haben vor den an den Verbindungsrohren angebrachten den Vorzug, daß sie die Schwefelsäure empfangen, welche sich in der Kammer selbst, zu der sie gehören, verdichtet, daß also bei richtiger Einrichtung des Bleikammersystems und bei gleichmäßigem gutem Gange des Processes der Grad der Proben nicht bedeutend von demjenigen der Säure in den Bassins abweicht. Die stetigen kleinen Differenzen dieser Grade, welche vom Orte der Tropfvorrichtungen, besonders von der Entfernung derselben von den Dampfeinströmungsöffnungen abhängen, sind selbstverständlich bei verschiedenen Fabrikeinrichtungen verschieden, und man stellt deshalb die Normalgrade, welche die Probesäuren bei gutem Gange des Processes haben sollen, für jede einzelne Tropfvorrichtung durch Beobachtungen fest.

2. Die Untersuchung der entstehenden Schwefelsäure auf Säuren des Stickstoffs.

Die aus den Tropfvorrichtungen abfließende und die in den Bassins der Bleikammern befindliche Schwefelsäure, deren Grad man bestimmt, wird außerdem auch auf Salpetersäure geprüft. Dies geschieht durch Zusatz einer Lösung von Indigo in Schwefelsäure, deren blaue Farbe zerstört wird, wenn die Probe eine erhebliche Menge von Salpetersäure enthält. Dieses Verfahren ist nicht sehr empfindlich, so daß ein ganz geringer Gehalt von Salpetersäure gar nicht oder erst nach längerer Zeit dadurch angezeigt wird; es genügt aber zum vorliegenden Zwecke. Wenn dagegen ein sehr geringer Gehalt von Salpetersäure, oder überhaupt von Säuren des Stickstoffs gesucht werden soll, wie z. B. bei Prüfung der zur Concentration im Platinkessel bestimmten Schwefelsäure, worauf wir später zurückkommen werden, so muß man eine empfindlichere Methode wählen, und es ist dann ganz besonders die folgende im Laboratorium des Herrn Professor Bunsen in Heidelberg eingeführte zu empfehlen:

Man gießt in ein gläsernes Proberöhrchen, welches in geneigter Lage gehalten wird, zunächst die zu prüfende Flüssigkeit und darüber etwas Lösung von Eisenvitriol. Dann wird concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, die man langsam oben auf die innere Wand des Röhrchens gießt, so daß sie auf derselben herabfließt; sie sammelt sich in einer besonderen Schicht unter den anderen Flüssigkeiten an. Wenn die Probe Stickstoffsäuren enthält, so bildet sich an der Trennungsfläche zwischen ihr und der Schwefelsäure eine hyazinthrothe Zone, die bei größerem Gehalt an Stickstoffsäuren braunroth, selbst schwarz wird.

Bei gutem Gange des Processes soll die Schwefelsäure, welche sich in der ersten großen Bleikammer verdichtet, frei von Stickstoffsäuren sein; eher darf sie etwas schweflige Säure enthalten, was sich leicht durch den Geruch zu erkennen giebt. Dagegen darf die Schwefelsäure in den folgenden kleinen Kammern, namentlich in der letzten derselben, Salpetersäure enthalten.

Wenn die im Bassin der großen Kammer befindliche Schwefelsäure stark nach schwefliger Säure riecht, so vermehrt man die Zufuhr von Salpetersäure, welche umgekehrt vermindert wird, wenn diese Schwefelsäure Salpetersäure, selbst in so geringer Menge enthält, daß sie zugegebene Indigolösung erst nach längerer Zeit entfärbt.

3. Die Beobachtung des Gasgemenges.

Ein weiteres Mittel zur Controle des Ganges der Operation bietet die Beobachtung des Gasgemenges selbst dar, welche man vornehmen kann, indem man kleine Mengen desselben aus den in den Kammern angebrachten durch Deckel verschlossenen Oeffnungen ausströmen läßt.

Auch durch Glasscheiben oder Glascylinder, welche im Abzugsrohr und in den Verbindungsrohren angebracht sind, kann man die Färbung des Gasgemenges wahrnehmen. Mit dem Geruch und Gesicht läßt sich ein Gehalt der Gase an Untersalpetersäure oder salpetriger Säure sowie an schwefliger Säure erkennen.

Die Gase der ersten Kammer müssen vorherrschend schweflige Säure und die der nachfolgenden Kammern in zunehmenden relativen Mengen Untersalpetersäure oder salpetrige Säure enthalten, welche leicht an der röthlichen Färbung zu erkennen sind. Wenn die Gase im Abzugsrohr farblos erscheinen, sich aber beim Austritt in die Atmosphäre röthlich färben, so enthalten sie Stickstoffoxyd, und es fehlt also im Apparat Sauerstoff. Wenn aber die Gase auch nach dem Austritt in die Atmosphäre völlig farblos oder weiß erscheinen, so genügt entweder die zugeführte Salpetersäure nicht, oder der Gang des Processes ist durch andere Ursachen gestört.

Außer den vorstehenden Beobachtungen dient auch die täglich mehrmals vorzunehmende Untersuchung eines Thonpfropfs, welcher sich in der Wand der Bleikammer, der Einströmungsöffnung der Gase gegenüber, befindet, zur Beurtheilung der Beschaffenheit des Gasgemenges. An diesem Thonpfropf giebt sich Sublimation von Schwefel, welchen die Gase aus dem Schwefelofen fortführen, alsbald durch einen gelben Beschlag, und Mangel an Wasserdampf durch Bildung der sogenannten Bleikammerkrystalle zu erkennen.

4. Die Bestimmung des Gehalts der Gase an schwefliger Säure.

Wir haben bereits auf Seite 355 gefunden, daß das in die Bleikammern eintretende Gasgemenge 0,1123 Liter schweflige Säure, 0,0977 Liter Sauerstoff und 0,7900 Liter Stickstoff in je 1 Liter, also ungefähr 11 Volumprocente schweflige Säure enthalten soll. Dieser Gehalt gilt auch bei der Arbeit mit Schwefel als Norm, und sollte täglich durch den Versuch controlirt werden.

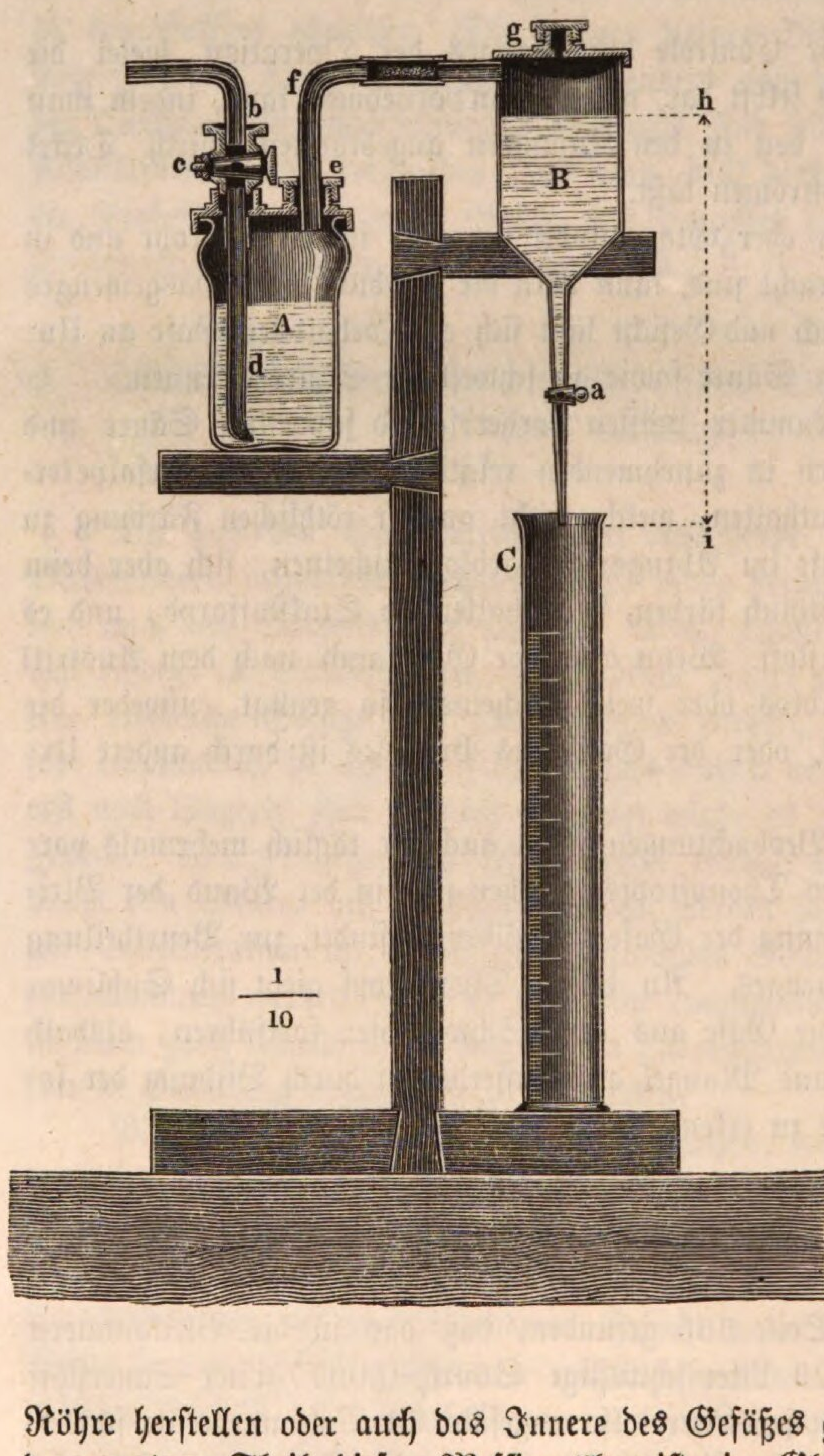
Auf den Freiberger Werken wendet man zu diesem Zwecke einen einfachen Apparat an, welcher von F. Reich ursprünglich zur Untersuchung von Gasen, die sich bei Röstprocessen bilden, eingeführt wurde. Um denselben mit dem innern Raum der Bleikammern durch ein Kautschukrohr in Verbindung setzen zu können,

wird die Bleiwand durchbohrt und ein Kautschukpfropf in dieselbe gesteckt, durch welchen ein kurzes Glasrohr hindurchgeht.

Wir entnehmen die nachfolgende Beschreibung des Verfahrens aus der interessanten im J. 1858 erschienenen Schrift: „Die bisherigen Versuche zur Beseitigung des schädlichen Einflusses des Hüttenrauchs &c." von F. Reich, königl. sächs. Bergrath &c.

„Der durch Fig. 91 im Maßstab von $^1/_{10}$ der wirklichen Größe dargestellte Apparat besteht aus drei Haupttheilen, die sich auf einem leicht transportabeln, hölzernen Gestelle vereinigt befinden. Ein gewöhnliches Zuckerglas *A* dient als Absorptionsgefäß; ein cylindrisches, unten trichterförmig verengtes und in eine längere enge, mit einem Hahne *a* versehene Röhre ausgehendes Blechgefäß *B* dient als Aspirator, und ein gläserner Meßcylinder *C* erlaubt unmittelbar die aus *B* ausgelaufene Wassermenge zu messen.

Fig. 91.



Das Glasgefäß *A* ist durch einen Blechdeckel wasserdicht geschlossen. In dem letztern befinden sich zwei Oeffnungen. Durch die erste Oeffnung geht eine oben rechtwinklig gebogene Messingröhre *b*, die mit einem Hahne *c* versehen ist, dessen Durchbohrungen gestatten, daß man beliebig Communicationen zwischen dem Innern des Gefäßes und der äußern Luft, oder der äußern Mündung der Röhre herstellen oder auch das Innere des Gefäßes ganz abschließen kann. — In dem untern Theil dieser Messingröhre ist ein Glasrohr *d* luftdicht eingekittet, das bis fast auf den Boden des Gefäßes reicht, unten aber zu einer feinen Spitze ausgezogen und etwas umgebogen ist. — Die zweite mit einer cylindrischen Hülse versehene Oeffnung *e* nimmt einen Kork auf, durch welchen eine kurze, oben rechtwinklig gebogene Glasröhre hindurchgeht. Es ist zweckmäßig, dieses so einzurichten, daß der Kork leicht eingesetzt und herausgenommen werden kann und erst durch

eine mit einer Mutterschraube versehene Hülse luftdicht aufgedrückt wird, weil dieser Kork bei jedem Versuche herauszunehmen ist und deshalb bald unbrauchbar wird, wenn man ihn selbst luftdicht in die Oeffnung einpassen muß.

Das Blechgefäß *B* hat eine seitlich geöffnete Röhre, welche mittelst eines Kautschukröhrchens luftdicht mit der Röhre *f* verbunden wird. In der obern Wand befindet sich eine Hülse *g*, die durch einen Kork und wiederum am Besten mit einer Mutterschraube luftdicht verschlossen werden kann.

Soll in irgend einem Gasgemenge die schweflige Säure bestimmt werden, so führt man ein Glas- oder anderes Rohr hinein und verbindet dasselbe durch ein Kautschukrohr mit der Röhre *b* luftdicht. Daß diese Verbindung wirklich keine Luft von Außen einlasse, darauf muß man besonders sorgfältig achten, da man kein Mittel hat, einen etwaigen Fehler durch den Apparat selbst zu entdecken. — Durch die geöffnete Hülse *e* füllt man das Gefäß *A* bis $^2/_3$ oder $^3/_4$ mit Wasser, und durch *g* das Gefäß *B* ziemlich voll. Von der bekannten, nach Mohr's Vorschrift titrirten, Jodlösung, die in 1 Liter 1,27 Gramm in Jodkalium gelöstes Jod enthält, wird dem Wasser in *A* eine kleine, beliebige Menge zugesetzt und etwas Stärkelösung zugefügt, wodurch sich das Wasser intensiv blau färbt. Nachdem man alle Oeffnungen gut verschlossen, auch den Hahn *c* so gestellt hat, daß keine Luft durch denselben nach *A* eindringen kann, öffnet man den Hahn *a*, wodurch Wasser ausläuft, die Luft in *B* und *A* aber verdünnt wird, bis ihr Druck so weit unter den der atmosphärischen Luft herabgebracht ist, daß die in *B* vorhandene Wassersäule getragen wird; dann hört das Wasser zu fließen auf. Es ist sehr wichtig, sich durch diesen Versuch zu überzeugen, daß Alles luftdicht schließt, denn wenn irgendwo Luft nach *A* oder *B* von Außen eindringen könnte, so würde das Ausfließen des Wassers nicht aufhören.

Hat man sich von dem guten Verschlusse des Apparates überzeugt oder diesen wo nöthig hergestellt, so schließt man den Hahn *a*, stellt den Hahn *c* so, daß eine Communication zwischen *b* und *d* entsteht, und öffnet *a* so weit, daß das Wasser nur langsam ausfließt, und das Gasgemenge, welches untersucht werden soll, in einzelnen Blasen durch *d* eintritt und durch das gefärbte Wasser emporsteigt. Sobald die beigemengte schweflige Säure in das Wasser gelangt, verwandelt sie das freie Jod in Jodwasserstoffsäure, und nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit entfärbt, was zuletzt sehr schnell vor sich geht und sehr genau beobachtet werden kann. Man verschließt, so wie die Entfärbung eintritt, den Hahn *a*. Durch diese vorläufige Operation erreicht man eine Füllung der ganzen Zuleitungsröhre mit dem zu untersuchenden Gas, so daß man bei dem nachherigen Meßversuche keine fremde Beimischung desselben zu fürchten hat.

Man öffnet bei *e* und giebt ein gemessenes Volumen Jodlösung in das Gefäß *A*, wodurch selbstverständlich wieder eine blaue Färbung eintritt. Es seien *n* Cubikcentimeter. — Nach dem Verschlusse bei *e* öffnet man vorsichtig *a* und läßt so viel Wasser ausfließen, bis die Flüssigkeit in der Röhre *d*, die daselbst beim Oeffnen von *e* wieder zum Niveau der äußern gestiegen war, bis an die Spitze der Röhre herabgedrückt wird, um erst das in *A* enthaltene Gas wieder bis zu dem Grade zu verdünnen, bei dem man nachher beobachtet; dann schließt man schnell *a*, gießt alles bisher ausgelaufene Wasser weg und stellt das leere Meßgefäß *C* unter. Hierauf öffnet man *a* und saugt langsam durch das ausfließende

Wasser so lange Gas durch A, bis wieder Entfärbung eintritt, worauf man den Hahn a schließt und das Volumen des ausgelaufenen Wassers in dem Meßcylinder abliest. Es seien m Cubikcentimeter.

Die Besorgniß, daß schweflige Säure unabsorbirt fortgehen könnte, fand ich nicht bestätigt, wenigstens ist es gewiß so wenig, daß es bei diesen Versuchen nicht in Betracht kommt.

Will man einen fernern neuen Versuch machen, so kann man ohne weitere Aenderung wieder eine frische Menge Jodlösung eingeben und sogleich wieder beginnen. Hat man das aber einige Mal wiederholt, so bemerkt man, daß die entfärbte Flüssigkeit in A sich nach einiger Zeit von selbst wieder blau färbt, weil alsdann ihr Gehalt an Jodwasserstoffsäure so groß geworden ist, daß diese sich beim Stehen von selbst zersetzt und Jod frei werden läßt. Man muß dann die Flüssigkeit von A ausgießen und mit frischem Wasser, dem man etwas Stärke zugesetzt hat, füllen.

Ein solcher Versuch kann, wenn die zu untersuchende Luft reich an schwefliger Säure ist, in sehr kurzer Zeit beendigt sein.

Zur Berechnung dient Folgendes:

Die n Cubikcentimeter Jodlösung zeigen durch ihre Entfärbung

$$0{,}00032 \,.\, n \text{ Gr.} = 0{,}32 \,.\, n \text{ Mgr.}$$

schweflige Säure an. — Diese haben bei 28 Par. Zoll = 336 Par. Lin. Barometerstand und 0^0 Temperatur ein Volumen von $0{,}1104 \,.\, n$ Cubikcentimeter. Ist der Barometerstand b Pariser Linien und die Temperatur t^0 C., die Wasserhöhe hi beim Schlusse des Versuches aber $= h$ Par. Linien, so ist das Volumen von $0{,}00032 \,.\, n$ Gr. schwefliger Säure

$$0{,}1104 \,.\, n \,.\, \frac{336}{b - \frac{h}{13{,}6}} \cdot (1 + 0{,}003665 \,.\, t) \text{ Cubikcentimeter.}$$

Da das ausgelaufene Wasser, also auch das durch A gesaugte Gas, m Cubikcentimeter beträgt, so war das Volumen des ausgesaugten Gasgemenges vor der Absorption der darin enthaltenen schwefligen Säure

$$m + 0{,}1104 \,.\, n \,.\, \frac{336}{b - \frac{h}{13{,}6}} \cdot (1 + 0{,}003665 \,.\, t) \text{ Cubikcentimeter}$$

und der Volumen-Procentgehalt dieses Gasgemenges an schwefliger Säure

$$\frac{100 \,.\, 0{,}1104 \,.\, n \,.\, \frac{336}{b - \frac{h}{13{,}6}} (1 + 0{,}003665 \,.\, t)}{m + 0{,}1104 \,.\, n \,.\, \frac{336}{b - \frac{h}{13{,}6}} (1 + 0{,}003665 \,.\, t)}$$

In den meisten Fällen wird die Correction wegen des Barometer- und Thermometerstandes nicht erforderlich sein, und die Formel ist dann höchst einfach

$$\frac{11{,}04\ .\ n}{m + 0{,}1104\ .\ n} \text{ Volumprocente}$$

schwefliger Säure. Ist der Gehalt des Gasgemenges an schwefliger Säure sehr gering, also m sehr groß im Verhältniß zu n, so kann man auch

$$\frac{11{,}04\ .\ n}{m} \quad m \text{ setzen.“}$$

Wir bemerken, daß nach neueren Untersuchungen 0,00032 Gramm schweflige Säure bei 0° Temperatur und 760 Millimeter Barometerstand ein Volum von 0,1114 Cubikcentimetern einnehmen, wonach eine kleine Correction der Formeln erforderlich wird.

In den Freiberger Fabriken, in denen man mit Salpetersäure arbeitet, wird in der Regel das Gasgemenge zur Bestimmung seines Gehalts an schwefliger Säure aus dem Rohr entnommen, welches dasselbe den Bleikammern zuführt; es enthält also noch keine Säuren des Stickstoffs. Man hat indessen beobachtet, daß bei Untersuchung des Gasgemenges aus den Bleikammern selbst durch dessen Gehalt an Stickstoffsäuren kein merklicher Fehler in der Bestimmung der schwefligen Säure verursacht wird. Dies erklärt sich leicht aus der im Verhältniß zur schwefligen Säure sehr geringen Menge von Stickstoffsäure, welche in jenen Gasen enthalten ist. Wir haben bereits auf Seite 370 berechnet, daß der regelmäßige Salpeterverbrauch einer Menge von 37,9 Gramm Untersalpetersäure auf 1000 Gramm Schwefel oder auf 2000 Gramm schweflige Säure entspricht. Diese 37,9 Gramm Untersalpetersäure verwandeln aber bei der Reduction zu Stickstoffoxyd nach der Proportion

$$\begin{array}{cc} NO_4 & 2\,SO_2 \\ 46 : 64 & = 37{,}9 : x \end{array}$$

52,7 Gramm schweflige Säure in Schwefelsäure; sie vermögen also höchstens die Wirkung von $\frac{52{,}7}{2000}$ oder 2,64 Procent der vorhandenen schwefligen Säure aufzuheben. Von 11 Theilen schwefliger Säure, die in 100 Theilen des Gasgemenges enthalten sein sollen, könnten also höchstens nur 0,290 Theile für die Reaction unwirksam werden, wenn das Gasgemenge obige Quantität Untersalpetersäure enthält, und nur halb so viel, also 0,145 Theile, wenn sich nicht Untersalpetersäure, sondern die entsprechende Menge salpetrige Säure darin befindet.

Wenn man im Gasgemenge erheblich mehr als 11 Volumprocente schweflige Säure findet, so muß die Luftzuführung vermehrt und im umgekehrten Falle muß dieselbe vermindert werden.

5. Die Bestimmung des Sauerstoffgehalts des austretenden Gasgemenges.

Wir haben bereits auf Seite 355 gesehen, daß die aus den Bleikammern austretenden Gase ungefähr 5 Volumtheile Sauerstoff auf je 95 Volumtheile Stickstoff enthalten sollen. Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes dieser Gase

bildet ebenfalls ein wichtiges Hülfsmittel zur Beobachtung des Processes, und kann dienen, um die oben besprochene Bestimmung der schwefligen Säure zu controliren und oftmals unnöthig zu machen. Sie wird mit Hülfe von Absorptionsmitteln gewöhnlich auf folgende einfache Weise ausgeführt, wobei man nicht ganz richtige aber doch zur Beurtheilung des Betriebs hinreichend genaue Resultate erhält. Man saugt das Gasgemenge, dessen Sauerstoffgehalt bestimmt werden soll, und welches außer Stickstoff und Sauerstoff noch Wasserdampf und eine geringe Menge von schwefliger Säure und von Stickstoffsäuren enthält, aus dem Abzugsrohr der letzten Bleikammer gewöhnlich mittelst eines Aspirators heraus, der durch Ausfließen von Wasser wirkt und aus welchem die Gase durch Einfließen von Wasser wieder verdrängt werden. Dazu kann sehr gut ein kleiner Gasometer dienen, an dessen Wasserausflußöffnung ein Hahn zur Regulirung angebracht ist. Anstatt eines solchen Apparates benutzt man in manchen Fabriken einen kleinen ganz aus Kautschuk verfertigten, mit gut schließenden Ventilen versehenen Blasebalg, der bei jeder Aufziehung ein bestimmtes, bekanntes Volum Gas einsaugt und dasselbe bei der Zusammenpressung auf einem andern Wege wieder abgiebt. Eben so gut kann eine einfache hohle Kugel von Kautschuk, die sich mit der Hand umfassen läßt und aus welcher ein offenes Röhrchen hervortritt, zum Heraussaugen des Gasgemenges gebraucht werden. Zu diesem Zwecke drückt man die Kugel zunächst in der Hand zusammen, so daß die Luft herausströmt, bringt sie dann mit dem Innern des Abzugsrohres der Bleikammern in Verbindung, indem man die Glasröhre, welche in die Bleiwand eingesteckt ist, mit dem Kautschukröhrchen der Kugel umfaßt, und öffnet dann die Hand. Sobald der Druck nachläßt, geht die Kautschukkugel wieder auf, nimmt ihr ursprüngliches Volum ein und füllt sich dabei mit Gas aus jenem Abzugsrohr. Man preßt nun die Kugel mehrmals abwechselnd zusammen und läßt sie sich wieder ausdehnen und füllen, um den Rest von atmosphärischer Luft, welche anfangs in derselben enthalten war, vollständig zu entfernen, und schließt sie dann am Ende des Röhrchens mit einem Quetschhahn.

Das auf vorstehende Weise gesammelte Gasgemenge wird nun zur Untersuchung in einen graduirten, in der pneumatischen Wanne durch Wasser abgesperrten Glascylinder geleitet. Beim Durchgang des Gases durch das Wasser werden die geringen Mengen von schwefliger Säure und zum Theil auch die Stickstoffsäuren, welche dasselbe enthält, absorbirt. Man beobachtet dann das Volum des Gases und bringt eine kleine, an einem Draht befestigte Stange Phosphor in den Cylinder über den Wasserspiegel. Nach 24 Stunden zieht man den Phosphor, durch dessen Oxydation der Sauerstoff inzwischen consumirt worden ist, wieder aus dem Cylinder und beobachtet das Volum des Gases von Neuem. Die Differenz giebt das Volum des Sauerstoffs an.

Die Absorption des Sauerstoffs erfolgt erst bei Temperaturen über 12° C., ja unter besonderen Umständen sogar erst bei 15 bis 25° C. Man muß deshalb immer beim Beginn des Versuchs beobachten, ob sich der Phosphor mit einem weißen Nebel von phosphoriger Säure umgiebt, und muß nöthigenfalls das Wasser in der Wanne gelinde erwärmen.

Anstatt des Phosphors wendet man jetzt gewöhnlich eine alkalische concentrirte Lösung von pyrogallussaurem Kali an. Eine solche Lösung absorbirt bedeutende

Mengen von Sauerstoffgas; nach Döbereiner soll 1 Gramm Pyrogallussäure in ammoniakalischer Lösung 260 Cubikcentimeter Sauerstoffgas aufnehmen. Bei diesem Verfahren wird das zu untersuchende Gas in einem graduirten Cylinder über Quecksilber aufgefangen, und dann jene Lösung zugeführt. Wenn man mit pyrogallussaurem Kali operiren will, so muß man im Auge behalten, daß dessen Lösung, wenn sie mit Stickstoffoxyd zusammenkommt, einen bedeutenden Theil dieses Gases, nämlich 60 Volumprocente desselben absorbirt; der Rest des Gases ist kein Stickstoffoxyd. Falls nun die Gase in den Bleikammern so wenig Sauerstoff enthalten, daß die Stickstoffsäuren bis zu Stickstoffoxyd reducirt werden, so könnte die bei der Untersuchung stattfindende Absorption dieses Gases zu fehlerhaften Resultaten und Schlüssen führen, wenn man dasselbe für Sauerstoffgas halten würde.

Deshalb ist es unter allen Umständen rathsam, bei der Bestimmung des Sauerstoffs mit pyrogallussaurem Kali das zu untersuchende Gasgemenge vorher eine Zeit lang mit Lösung von zweifach chromsaurem Kali in Berührung zu bringen, wodurch die schweflige Säure in Schwefelsäure, und das Stickstoffoxyd, die salpetrige Säure und die Untersalpetersäure in Salpetersäure verwandelt und vollständig aus dem Gasgemenge entfernt werden.

Durch die in diesem Abschnitt empfohlenen Beobachtungen und Untersuchungen, verbunden mit fortwährender Controle über den Zug und die Temperatur, wird es möglich gemacht, den Gang des Processes stets genau zu beurtheilen und normal zu erhalten. Eintretende Störungen lassen sich anfangs durch Aufhebung ihrer Ursachen beseitigen, und dies wird durch Zuführung einer vergrößerten Menge von Salpetersäure noch erleichtert. Wenn aber Störungen des Processes längere Zeit fortdauern, so wird deren Beseitigung in dem Maße schwieriger, als sich, durch Verminderung der Schwefelsäurebildung, die relative Menge der schwefligen Säure im Gasgemenge über das normale Verhältniß hinaus vermehrt. Dadurch entsteht Hemmung des Luftzuflusses und in Folge davon steigert sich die Temperatur des Schwefelbrenners fortwährend bis endlich Sublimation von Schwefel eintritt. Wenn die Störung einmal bis zu diesem Grade fortgeschritten ist, so bleibt nichts Anderes übrig, als die Arbeit eine Zeit lang zu unterbrechen, und dieselbe mit Vermeidung der Fehler, welche den schlechten Gang verursacht haben, von Neuem zu beginnen.

Bei der Ueberwachung des Processes darf man niemals vergessen, daß ein und dasselbe Symptom durch verschiedene Ursachen hervorgerufen werden kann. So kann die Abnahme der Stärke der sich bildenden Schwefelsäure sowohl durch Verminderung ihrer Production als auch durch Vermehrung der Menge des Wasserdampfes in Folge zu starker Heizung verursacht werden. Eine Hemmung des Zugs kann ebensowohl durch Abnahme der Schwefelsäurebildung als auch durch atmosphärische Einflüsse oder durch Verstopfung der Röhren und Canäle, die zur Führung der Gase dienen, hervorgebracht werden. Die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure wird durch Mangel an Luft in Folge eines zu geringen Zuges und auch durch großen Ueberschuß von Luft in Folge eines zu starken Zuges beeinträchtigt. Derselbe Fehler entsteht nicht nur in Folge eines Ueberschusses von Wasserdampf, durch dessen Verdichtung aus dem Gasgemenge Salpetersäure niedergeschlagen wird,

sondern auch durch Mangel an Wasserdampf, wodurch dem Gasgemenge salpetrige Säure in Verbindung mit Schwefelsäure als sogenannte Bleikammerkrystalle entzogen wird, und in allen diesen Fällen nimmt die Stärke der entstehenden Schwefelsäure ab. Gerade darin, daß bei der Bereitung der Schwefelsäure eine gewisse Wirkung durch mehrere verschiedene Ursachen hervorgebracht werden kann, liegt der Grund, weshalb diese Fabrikation als einer der schwierigsten chemischen Industriezweige betrachtet wird, der für manche Praktiker noch jetzt in solches Dunkel gehüllt ist, daß sie die Absurdität begehen können, sogar in technischen Schriften von Krankheiten der Bleikammern zu sprechen.

Wir gehen nun zur Betrachtung einer wichtigen Operation über, durch welche der Verbrauch von Salpetersäure sehr bedeutend vermindert wird.

β. 1. *d.* Die Wiedergewinnung der salpetrigen Säure.

Da salpetrige Säure bei bloßer Berührung mit Schwefelsäurehydrat, welches weniger als 4 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Säure enthält, sehr rasch von demselben absorbirt wird, indem sich die krystallisirbare Verbindung beider Säuren bildet, so ist uns durch dieses Verhalten ein Mittel gegeben, um jene mit den unbrauchbaren Gasen aus den Bleikammern entweichende Stickstoffverbindung zur Wiederbenutzung zu sammeln, und dadurch einen großen Theil der erforderlichen Salpetersäure zu ersparen. Die Einführung dieses wichtigen Processes bei der Schwefelsäurefabrikation verdanken wir dem berühmten Gay-Lussac.

Fig 92 stellt einen senkrechten Durchschnitt und Fig. 93 einen Grundriß des zur Wiedergewinnung der Stickstoffsäuren dienenden Apparates, wie er in den Freiberger Fabriken ausgeführt ist, im Maßstab von $^1/_{100}$ der wirklichen Größe dar. Der Haupttheil desselben besteht aus einer thurmförmigen Bleikammer *K* von 8 Meter Höhe und 1,7 Meter lichter Weite, welche in ähnlicher Weise wie die früher beschriebenen Bleikammern von einem Balkengerüste getragen wird. Die Decke ist aber nicht an den Seitenwänden festgelöthet, sondern zum Abnehmen eingerichtet. Sie besteht aus einem Holzrahmen, welcher nach innen mit einer Bleitafel überspannt ist, an deren Rand ringsherum sich eine Rippe aufgelöthet findet. Diese legt sich beim Aufsetzen der Decke in eine Rinne ein, welche in die über den obersten Balken gebogenen Bleitafeln der Seitenwände eingetrieben ist. Durch Füllung dieser Rinne mit Säure wird ein dichter Verschluß geschaffen. Auf dem Boden der Kammer ist eine Art Rost aus hart gebrannten Thonsteinen hergestellt. Derselbe besteht aus parallelen Wänden, die gleichsam Canäle von etwa 50 Centimeter Höhe bilden. Sie sind aus jenen Steinen aufgestellt und dergestalt bedeckt, daß zwischen den einzelnen Deckplatten leere Räume von etwa 6 Centimeter Breite bleiben, durch welche die von unten kommenden Gase und die von oben kommende Säure frei passiren können. Auf dem Rost ruhen Coaks, mit denen der Thurm bis dicht unter das Abzugsrohr *N* in solcher Weise gefüllt ist, daß unten große Stücke und weiter nach oben immer kleinere liegen. Um diese Coaks leichter und sorgfältiger einbringen zu können, sind in einer Wand der Kammer

drei Mannlöcher angebracht, welche mit Thüren von Holz, deren innere Fläche mit

Fig. 92.

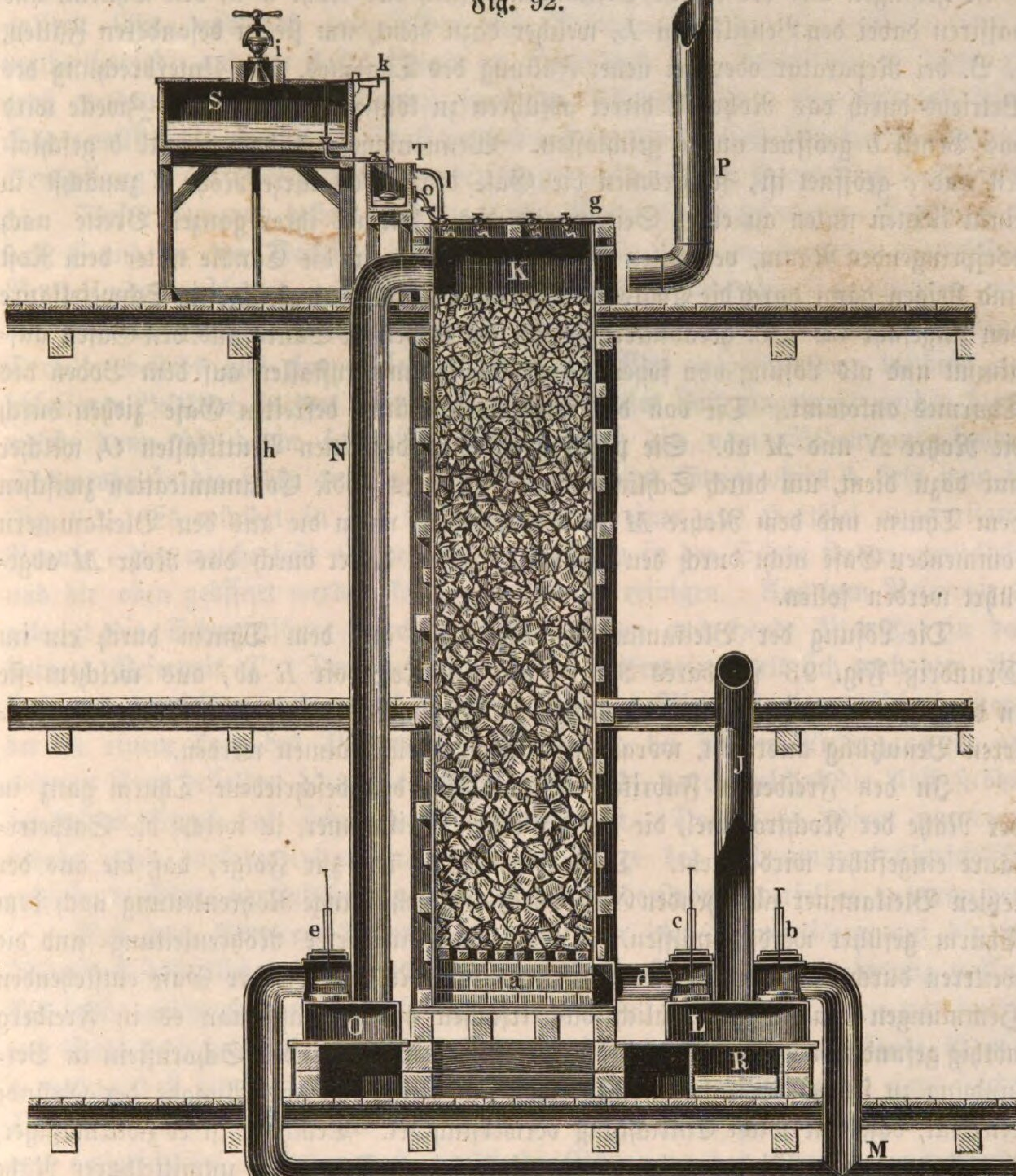
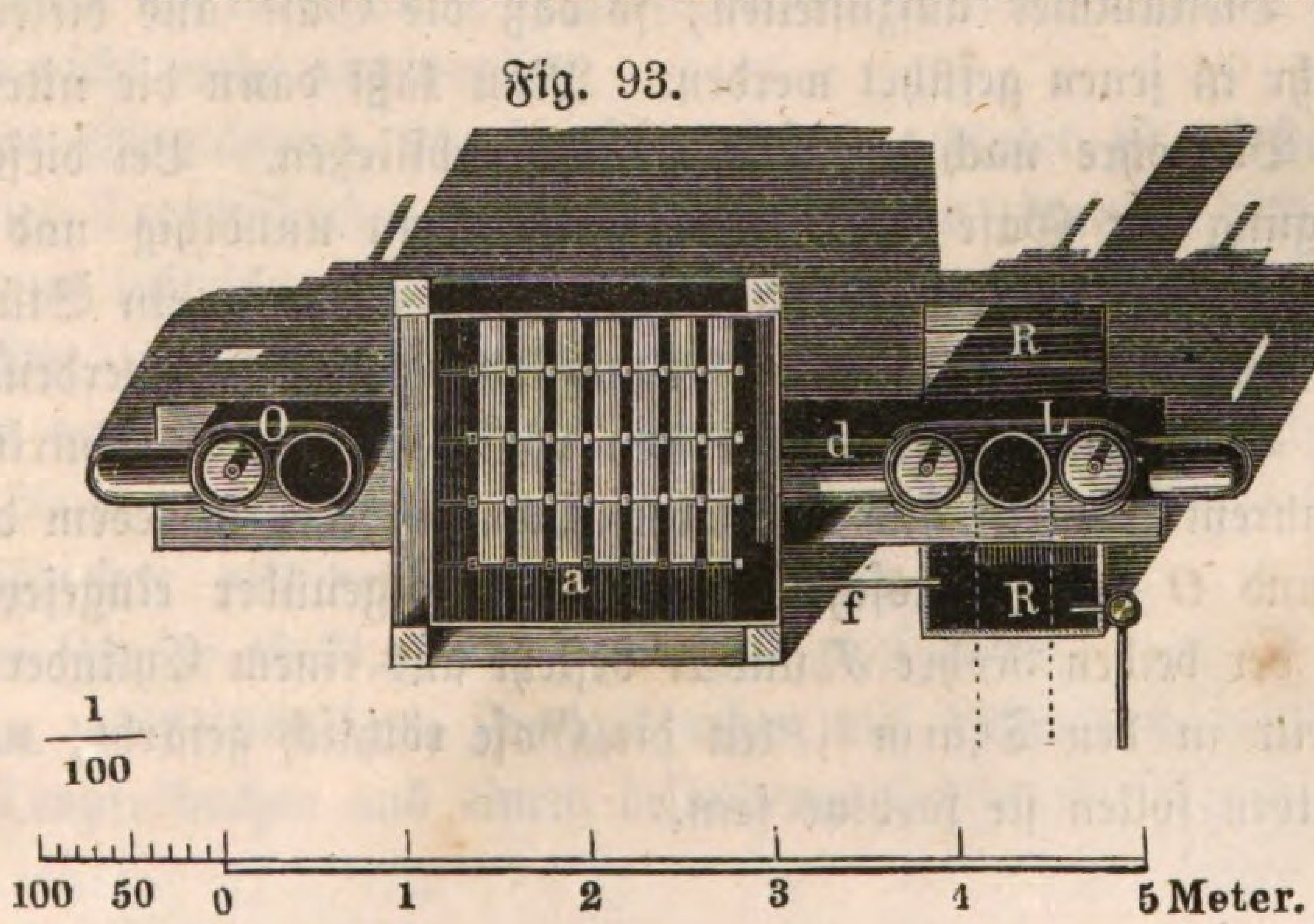


Fig. 93.



Blei überzogen ist, geschlossen und an der Fuge mit Kitt verstrichen werden. Die Gase gelangen aus der letzten Bleikammer durch das Rohr J in den Thurm, und passiren dabei den Ventilkasten L, welcher dazu dient, um sie in besonderen Fällen, z. B. bei Reparatur oder bei neuer Füllung des Thurmes, ohne Unterbrechung des Betriebs durch das Rohr M direct abführen zu können. Zu diesem Zwecke wird das Ventil b geöffnet und c geschlossen. Wenn umgekehrt das Ventil b geschlossen und c geöffnet ist, so strömen die Gase durch das kurze Rohr d zunächst in einen kleinen unten an einer Seitenwand des Thurmes ihrer ganzen Breite nach vorspringenden Raum, vertheilen sich aus demselben in die Canäle unter dem Rost und steigen dann durch die Coaks im Thurm auf, während gleichzeitig Schwefelsäure von ungefähr 62° Bé. herabsickert, welche die salpetrige Säure aus den Gasen aufnimmt und als Lösung von sogenannten Bleikammerkrystallen auf dem Boden des Thurmes ankommt. Die von der salpetrigen Säure befreiten Gase ziehen durch die Rohre N und M ab. Sie passiren dabei wieder einen Ventilkasten O, welcher nur dazu dient, um durch Schließung des Ventiles e die Communication zwischen dem Thurm und dem Rohre M zu unterbrechen, wenn die aus den Bleikammern kommenden Gase nicht durch den Thurm, sondern direct durch das Rohr M abgeführt werden sollen.

Die Lösung der Bleikammerkrystalle fließt aus dem Thurm durch ein im Grundriß Fig. 93 sichtbares Rohr f in ein Reservoir R ab, aus welchem sie in die sogenannte Kochtrommel gelangt, in der man ihre salpetrige Säure zur weiteren Benutzung austreibt, worauf wir später zurückkommen werden.

In den Freiberger Fabriken befindet sich der beschriebene Thurm ganz in der Nähe der Kochtrommel, die bei der ersten Bleikammer, in welche die Salpetersäure eingeführt wird, steht. Diese Einrichtung hat zur Folge, daß die aus der letzten Bleikammer abziehenden Gase durch eine sehr lange Röhrenleitung nach dem Thurm geführt werden müssen. Die Reibung in dieser Röhrenleitung und die weiteren durch das abwechselnde Aufsteigen und Niedergehen der Gase entstehenden Hemmungen sind wahrscheinlich die Ursachen davon, daß man es in Freiberg nöthig gefunden hat, das Abzugsrohr M mit einem saugenden Schornstein in Verbindung zu setzen. Wir haben nun schon auf Seite 357 mit Angabe der Gründe erwähnt, daß eine solche Einrichtung verwerflich sei. Demnach ist es zweckmäßiger, den Apparat zur Wiedergewinnung der salpetrigen Säure in unmittelbarer Nähe der letzten Bleikammer aufzustellen, so daß die Gase aus dieser durch ein ganz kurzes Rohr in jenen geführt werden. Man läßt dann die nitrose Schwefelsäure durch eine Bleiröhre nach der Kochtrommel abfließen. Bei dieser Einrichtung ist die Ansaugung der Gase durch einen Schornstein unnöthig und dieselben können einfach durch ein senkrechtes Abzugsrohr, von dem man ein Stück P in Fig. 92 sieht, oben aus dem Thurm in die Atmosphäre abgeführt werden.

Zur Beobachtung der Farbe der Gase vor ihrem Eintritt in den Thurm und nach ihrem Austritt aus demselben sind entweder in jedem der beiden Ventilkasten L und O zwei Glasscheiben einander gegenüber eingesetzt oder ein Theil von jedem der beiden Rohre J und N besteht aus einem Cylinder von Glas. Vor dem Eintritt in den Thurm sollen die Gase röthlich gefärbt, nach dem Austritt aus demselben sollen sie farblos sein.

Bei dem vorstehenden Proceß ist es von Wichtigkeit, daß sich der Zufluß von Schwefelsäure, welche den Gasen ihre salpetrige Säure entziehen soll, genau reguliren läßt, und daß jene Säure von Anbeginn gleichmäßig auf die Coaks vertheilt wird; anderen Falls könnte der Verbrauch von Schwefelsäure leicht zu groß werden und die Gase könnten durch den Thurm ziehen, ohne ihre salpetrige Säure vollständig abzugeben. Es ist deshalb auf eine zweckmäßige Construction des zur Vertheilung der Schwefelsäure dienenden Apparates besondere Sorgfalt zu verwenden.

Dieser Apparat besteht aus zwei von Bleitafeln angefertigten Behältern *S* und *T* und der am Deckel *g* des Thurmes (Fig. 92) angebrachten eigentlichen Vertheilungseinrichtung. Dem größeren Reservoir *S* wird die Schwefelsäure aus den unteren Fabriklocalen gewöhnlich mittelst eines Druckapparates zugeführt. Derselbe besteht aus einem eisernen, ganz mit Blei ausgefütterten, luftdicht geschlossenen Behälter, in den vermittelst eines Gebläses Luft eingepreßt werden kann, welche dann die darin befindliche Säure durch ein vom Boden ausgehendes Steigerohr in die Höhe treibt. Einen Theil dieses Steigerohres *h* sieht man in Fig. 92. Es mündet in das Reservoir *S* mit einer aus Hartblei angefertigten Brause *i* ein, welche feste Körper, die sich zufällig in der Säure finden, zurückhält und die oben geöffnet werden kann, um sie zu reinigen. Aus dem Reservoir *S* gelangt die Schwefelsäure durch eine vom Boden ausgehende Bleiröhre in das kleinere Reservoir *T*. Der Zufluß in dieses Reservoir regelt sich nach dem Abfluß aus demselben automatisch mittelst eines aus Blei gefertigten Schwimmers, der an einem Arm des Balanciers *k* hängt und bei seinem Niedergang ein am anderen Arm desselben hängendes Kegelventil hebt, durch welches die Abflußröhre bei hohem Stand des Schwimmers geschlossen ist. Das Rohr *l* dient nur dazu, um bei etwa vorkommenden Störungen im Gange des Schwimmers überschüssig zufließende Säure wegzuführen und dadurch ein Ueberströmen derselben zu vermeiden.

Aus dem kleineren Reservoir *T* wird nun die Schwefelsäure auf die im Thurm *K* befindlichen Coaks geleitet, wobei sie die Vertheilungseinrichtung passirt. Als solche gebrauchte man früher einen einfachen Schaukeltrog, den wir bereits auf Seite 349 beschrieben haben. Die erforderliche Menge von Säure ist aber so gering, daß die Intervalle zwischen den einzelnen Ausschüttungen eines solchen Troges zu lange dauern und daß dann zu große Mengen von Säure auf einmal ausgeschüttet werden; auch geräth die Bewegung des Troges durch mechanische Ursachen leicht in Unordnung. Dieser Apparat wird deshalb jetzt in den meisten Fabriken nicht mehr angewendet.

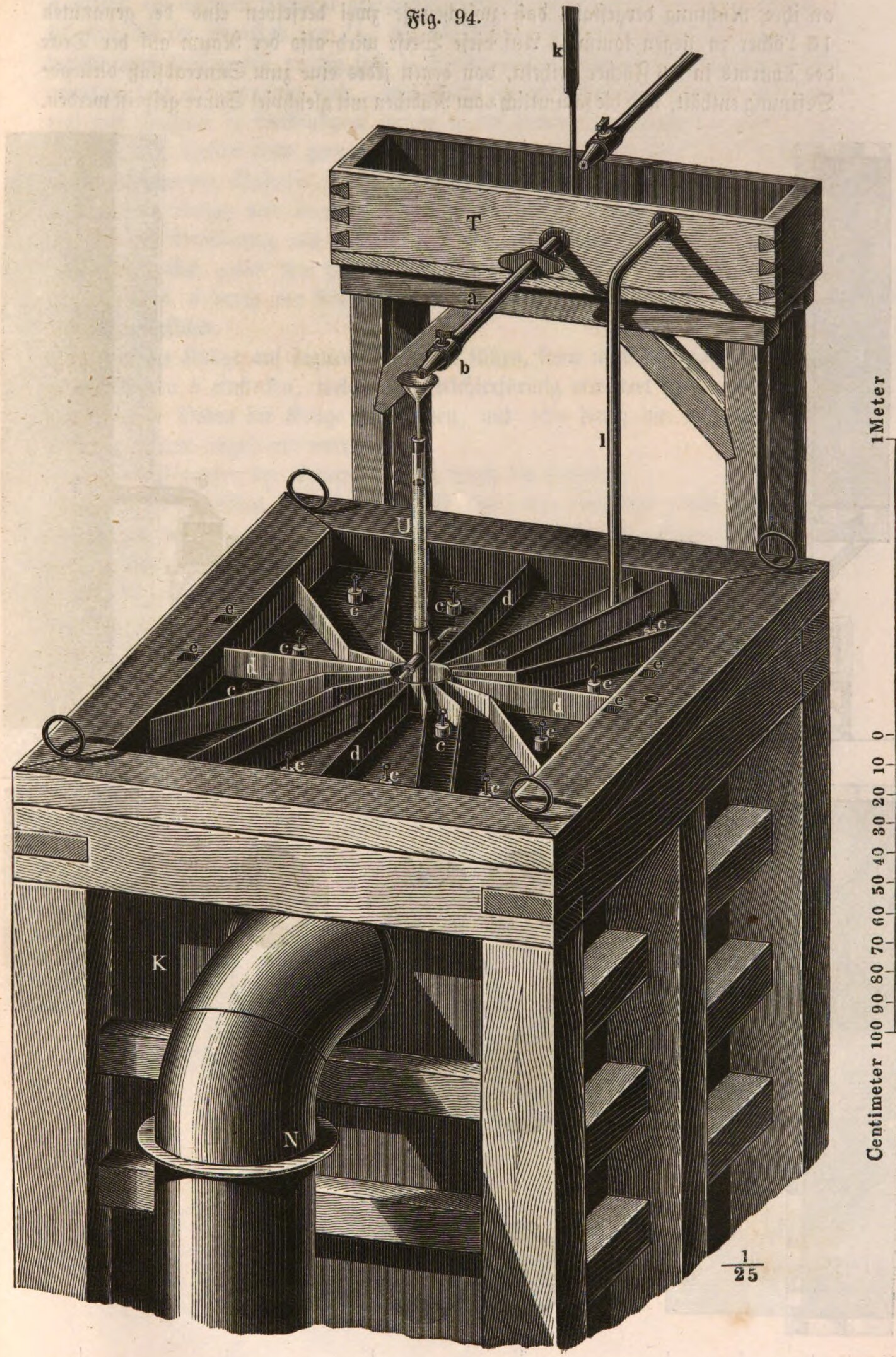
Eine andere Einrichtung, die in Fig. 92 angedeutet ist, besteht in vier Reihen von je vier Tropfröhrchen, welche, gleichweit von einander entfernt, in den Deckel des Thurmes luftdicht eingesetzt sind. Diese Röhrchen sind am oberen Ende mit einem Trichter versehen und unter demselben nach Art der Welter'schen Sicherheitsröhren auf- und absteigend gebogen, so daß sie durch Flüssigkeit, welche in der Biegung bleibt, gegen die Atmosphäre abgesperrt sind. Die Schwefelsäure wird den Tropfröhrchen aus dem Reservoir *T* durch das Rohr *o* zugeführt, welches sich in zwei Zweige theilt, die je zwischen zwei Reihen von Tropfröhrchen fortlaufen und an wechselständigen Zweigröhrchen mit Hähnen dergestalt versehen sind, daß jedes Tropfröhrchen aus einem besonderen Hahn mit Schwefelsäure ge-

speist wird. Bei dieser Einrichtung müssen zur Regulirung des Zuflusses von Schwefelsäure alle 16 Hähne gestellt werden. Es ist aber sehr schwer, dabei eine gehörige Gleichmäßigkeit zu erreichen und überhaupt den Zufluß der sehr kleinen Mengen, welche jeder einzelne Hahn spenden soll, so genau zu reguliren, daß gerade die erforderliche Menge von Säure und nicht mehr zufließt. Außerdem verstopfen sich die Tropfröhrchen leicht in den Biegungen. Auch dieser Apparat ist also mit bedeutenden Fehlern behaftet.

Wir kommen nun zu einer Einrichtung, welche zuerst in der Fabrik zu Aussig in Böhmen eingeführt wurde und die sich als sehr zweckmäßig bewährt haben soll. Sie ist besonders deshalb zu empfehlen, weil der Zufluß der Schwefelsäure bei derselben mit einem einzigen Hahn regulirt wird, der sich leicht so genau stellen läßt, daß die normale Menge jener Säure nicht wegen mechanischer Ursachen überschritten werden muß, was bei der Vertheilung auf 16 Hähne unvermeidlich ist. Fig. 94 giebt ein Bild dieses Apparates im Maßstab von $^1/_{25}$ der wirklichen Größe. In der Decke des Thurmes sind ebenso wie bei der oben beschriebenen Einrichtung in gleichen Entfernungen von einander 16 Löcher *c* angebracht, durch welche die Schwefelsäure auf die im Thurm befindlichen Coaks herabtropft. Jedes dieser Löcher ist mit einem kleinen Röhrchen von etwa 3 Centimeter Höhe eingefaßt, und mit einer Bleikapsel bedeckt, die das Röhrchen umgiebt, und unten am Rande Ausschnitte von etwa 2 Centimeter Höhe hat, durch welche die Säure ungehindert passiren kann. Sobald die Decke des Thurms bis zur Höhe jener Röhrchen mit Säure übergossen ist, fließt letztere über den Rand der Röhrchen in das Innere des Thurmes; Gase können aber nicht durch die Löcher entweichen, weil diese von der Säure gesperrt sind. Zur Vertheilung der Schwefelsäure dient ein kleines Segner'sches Rad *U*, welches aus dem Reservoir *T* durch das Rohr *a* und den Hahn *b*, mit dem man den Zufluß regulirt, gespeist wird. Der untere Theil des Rädchens mit den beiden Armen ist aus Blei hergestellt. In denselben ist oben die Säule, welche aus einer starken Glasröhre besteht, und unten eine andere kurze Glasröhre eingesetzt, welche zu einer Spitze ausgezogen ist, auf der das Rädchen in einer Pfanne von Glas oder Blei läuft. Auch in einen der Arme ist ein Glasröhrchen eingesetzt, an welchem sich die Ausflußöffnung befindet. Die Führung ist durch zwei parallel liegende Bleistäbchen oder mit Blei überzogene Holzleisten hergestellt, welche auf Lagern ruhen, die in den Zapfenlöchern *e* des Deckenrahmens befestigt werden, und auf welche man vier Glasröhrchen dicht an die senkrecht stehende Säule des Rädchens dergestalt anlegt, daß sie ein Quadrat bilden, in welchem die Säule umläuft. Sobald diese mit Säure gefüllt wird, dreht sich das Rädchen regelmäßig um seine Achse, indem die Flüssigkeit aus dem offenen Arme gleichförmig ausfließt. Von der Menge der einfließenden Säure hängt die Höhe, bis zu welcher sich die Säule des Rädchens füllt, und die Geschwindigkeit seiner Drehung ab. Die Achse des Rädchens steht gerade im Mittelpunkt der Decke des Thurmes, auf welcher um erstere herum ein hohler Cylinder aus gewalztem Blei von etwa 0,1 Meter Höhe angelöthet ist, der den Zutritt der Säure, welche außerhalb desselben auf die Decke gegossen wird, verhindert. Von dem Cylinder laufen in gleichen Abständen von einander 16 Radien *d* aus, welche ebenfalls von Bleitafeln gebildet und an die Decke des Thurms angelöthet sind. Dieselben

setzen sich in geraden Linien bis an die Peripherie eines gedachten Kreises fort, über

Fig. 94.



welche hinaus das Rädchen die Säure nicht ausgießen kann, und ändern von dort an ihre Richtung dergestalt, daß zwischen je zwei derselben eins der genannten 16 Löcher zu liegen kommt. Auf diese Weise wird also der Raum auf der Decke des Thurms in 16 Fächer getheilt, von denen jedes eine zum Säureabfluß dienende Oeffnung enthält, und die sämmtlich vom Rädchen mit gleichviel Säure gespeist werden.

Fig. 95.

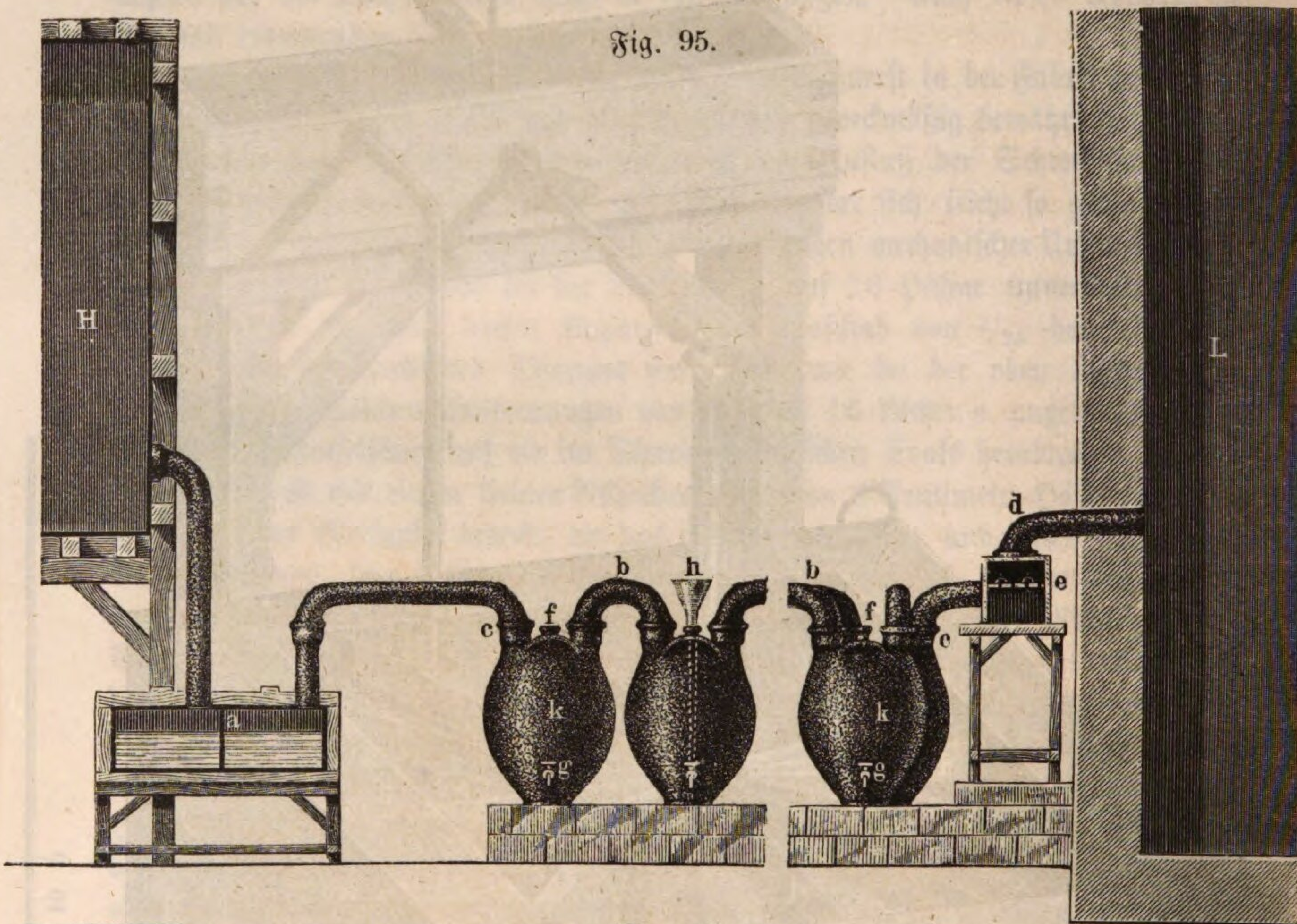
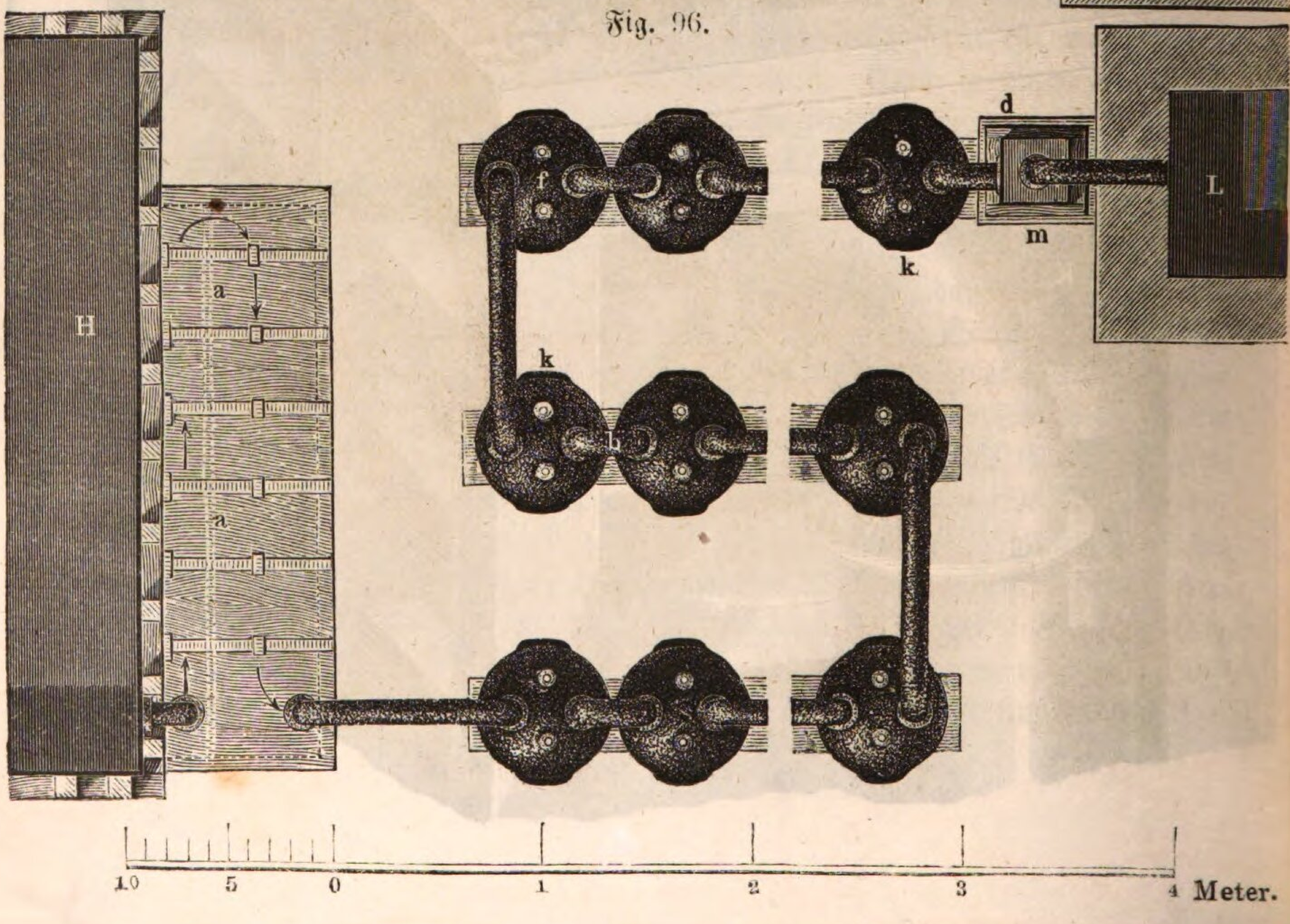


Fig. 96.



Anstatt des beschriebenen mit Coaks gefüllten Thurmes wird in mehreren Fabriken ein anderer Apparat gebraucht, dessen Aufriß und Grundriß durch Fig. 95 und 96 im Maßstab von $^1/_{50}$ der wirklichen Größe dargestellt ist. Derselbe besteht aus dreißig bis vierzig fast 1 Meter hohen Krügen *k*, welche von Thon gefertigt und gut gebrannt sind. Sie stehen durch Rohre aus demselben Material mit einander in Verbindung, welche in die Hälse *c* eingesetzt und durch Verstreichen mit Oelkitt dicht gemacht sind. Nachdem die aus der letzten Bleikammer entweichenden Gase im Canal *a* möglichst entwässert worden sind, durchströmen sie die Krüge und kommen auf diesem Wege mit Schwefelsäure von etwa 62° Bé. in Berührung, mit welcher jene bis zum dritten Theil ihrer Höhe angefüllt sind. Sie geben ihre salpetrige Säure an die Schwefelsäure ab, und werden dann bei *d* durch ein Abzugsrohr oder durch einen Schornstein in die Atmosphäre fortgeführt.

Um die Krüge auf bequeme Weise zu füllen, kann man in deren Halsöffnungen *f* Röhren *h* einstecken, welche oben trichterförmig erweitert sind, und die fast bis auf den Boden der Krüge herabgehen, und also durch die in denselben befindliche Säure abgesperrt werden.

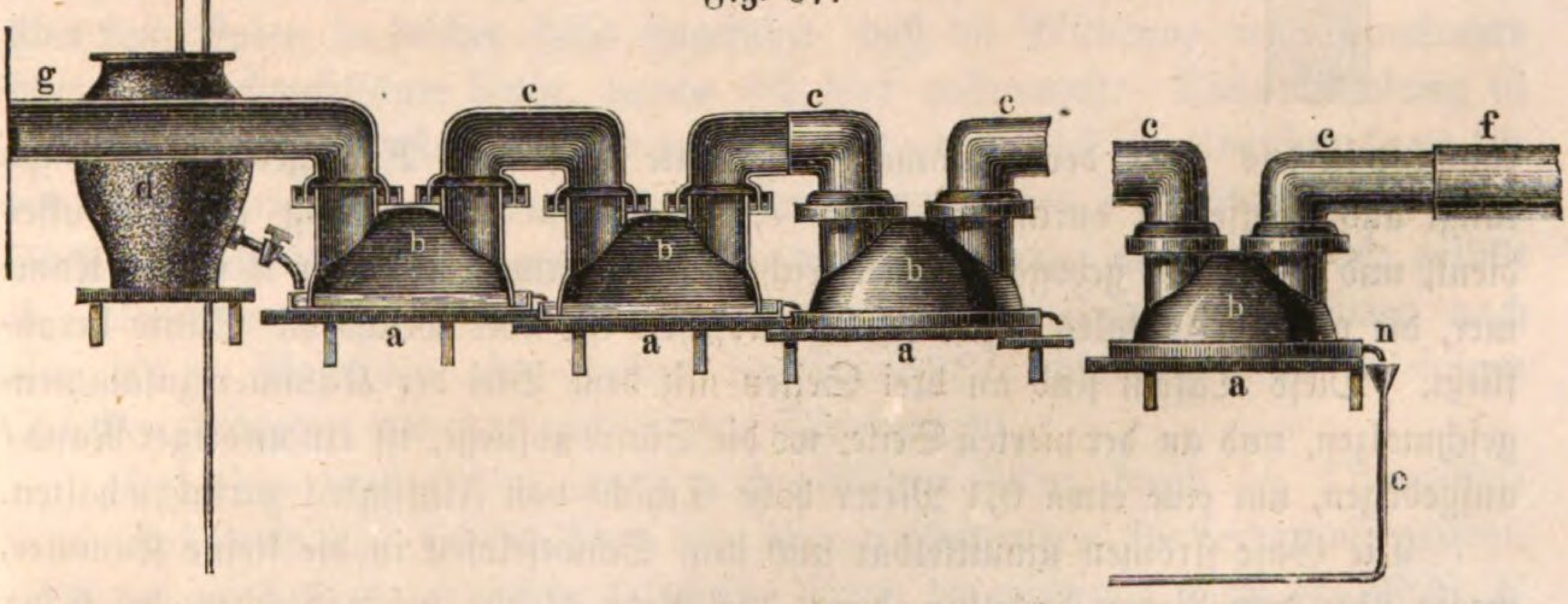
Das Abzapfen der Säure geschieht durch die Hähne *g*.

Um zu bewirken, daß die Schwefelsäure eine möglichst große Menge von salpetriger Säure aufnimmt, läßt man sie in jeder Reihe der Krüge 24 Stunden lang verweilen, indem man die erste Reihe täglich einmal ausleert, und dann jeden Krug derselben mit dem Inhalt des entsprechenden Krugs der zweiten Reihe wieder anfüllt. Die Krüge der zweiten Reihe werden darauf mit dem Inhalt jener der dritten Reihe gefüllt und in letztere läßt man frische Schwefelsäure einfließen.

Es ist vortheilhaft, die zweite Reihe der Krüge in höherem Niveau als die erste, und die dritte Reihe wiederum höher als die zweite aufzustellen, damit die Säure aus jeder höheren Reihe ohne Weiteres in die zunächst tiefere abfließen kann, Die Krüge der obersten Reihe speist man aus einem darüber stehenden Reservoir.

Anstatt der Krüge wendet man in einigen Fabriken große Schüsseln *a* an, welche, wie Fig. 97 zeigt, mit Glocken *b* überstülpt werden, die man durch weite Röhren *c* mit einander verbindet. Diese Einrichtung gewährt den Vortheil,

Fig. 97.



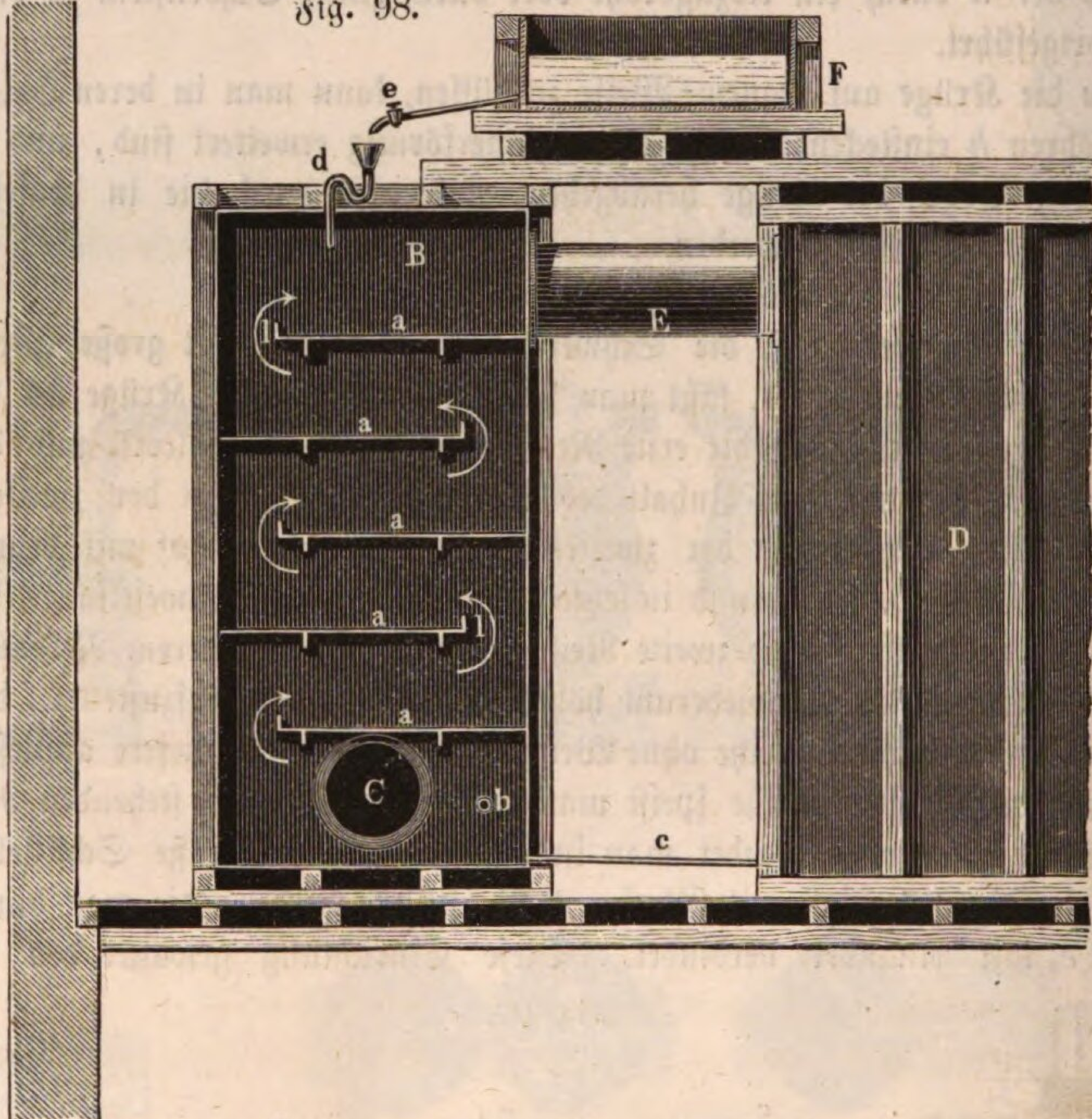
daß die einzelnen Stücke des Apparates leichter und billiger hergestellt, daß denselben größere Dimensionen gegeben werden können und daß die Schwefelsäure

von selbst durch alle Schüsseln des terrassenförmig aufgestellten Apparates in der dem Gasstrom entgegengesetzten Richtung fließt.

Um die nach einem der vorstehenden Verfahren gesammelte salpetrige Säure von Neuem zur Schwefelsäureproduction zu verwenden, muß man sie von der mit ihr verbundenen Schwefelsäure trennen. Zu diesem Zwecke ließ man früher die Doppelsäure in das Bassin der großen Bleikammer nahe bei der Einflußöffnung der Gase fließen, wo sie von der darin befindlichen Schwefelsäure zersetzt wurde, wenn diese den erforderlichen Wassergehalt hatte. Jetzt zieht man es überall vor, Wasserdampf zur Zersetzung anzuwenden.

Diese Operation kann in einer kleinen Bleikammer ausgeführt werden, deren senkrechter Durchschnitt in Fig. 98 mit *B* bezeichnet ist. Die Doppelsäure wird

Fig. 98.



zunächst in das über der Kammer aufgestellte Reservoir *F* eingebracht, und gelangt aus demselben durch den Hahn *e*, welcher zur Regulirung des Abflusses dient, und durch das gebogene, oben trichterförmig erweiterte Rohr *d* in die Kammer, die mit horizontalen Bleitafeln *a* versehen ist, über welche die Säure herabfließt. Diese Tafeln sind an drei Seiten mit dem Blei der Kammer zusammengeschmolzen, und an der vierten Seite, wo die Säure abfließt, ist ein niedriger Rand *l* aufgebogen, um eine etwa 0,1 Meter hohe Schicht von Flüssigkeit zurück zu halten.

Die Gase strömen unmittelbar aus dem Schwefelofen in die kleine Kammer, wenig über dem Boden derselben, durch das Rohr *C* ein, neben welchem bei *b* der erforderliche Wasserdampf zugeführt wird. Derselbe zersetzt die auf den Tafeln *a* befindliche Flüssigkeit, über deren Oberfläche er hinwegstreicht, indem er mit den


Gasen aufsteigt. Oben angelangt, strömt das Gasgemenge mit der entbundenen salpetrigen Säure durch das Rohr *E* in die große Bleikammer, während die von der salpetrigen Säure befreite Schwefelsäure durch das Rohr *c* in das Bassin dieser Kammer abfließt.

Die so eben beschriebene Einrichtung ist zweckmäßig, wenn man die Stickstoffsäure, welche außer der wiedergewonnenen noch nöthig ist, im Schwefelofen aus Salpeter mit Schwefelsäure darstellt; sie ist aber fast ganz außer Gebrauch gekommen. In den meisten Fabriken wird jetzt die Zersetzung der nitrosen Schwefelsäure in der sogenannten Kochtrommel, deren Beschreibung wir folgen lassen, vorgenommen.

Fig. 99 a. f. S. stellt eine Kochtrommel im Maßstab von $1/_{25}$ der wirklichen Größe dar. In der Zeichnung erscheint ein Stück der Wand der ganzen Höhe entlang herausgeschnitten, um das Innere des Apparates sichtbar zu machen. Derselbe besteht aus einem etwa 3,5 Meter hohen und 0,9 Meter weiten Cylinder, der auf einem solid gemauerten Sockel steht. Er ist aus starken Bleitafeln angefertigt und aus drei Stücken bei *a* und *b* zusammengesetzt, welche durch Schmelzung mittelst einer Gasflamme verbunden sind. Der Boden *A* ist auf dieselbe Weise mit dem Cylinder vereinigt. Vier starke eiserne Reife *c* dienen zur Vermehrung der Haltbarkeit. Um die Bleiwand gegen die zerstörende Wirkung der heißen Säuren zu schützen, ist dieselbe mit einem Futter *B* aus hart gebrannten Thonsteinen versehen, welche besonders dazu passend geformt und geschliffen sind, damit sie dicht an einander schließen. Die Fugen werden mit Brei, der aus feinem Thon angemacht ist, verstrichen. Oben ist die Kochtrommel mit einer Scheibe *C* aus gebranntem Thon, welche auf dem Backsteinfutter ruht, dicht geschlossen. Im Mittelpunkt derselben ist das bleierne Speiseröhrchen *D* eingesteckt, durch welches die nitrose Schwefelsäure zugeführt wird; sein Trichter ist mit einem Säureverschluß, der schon früher beschrieben wurde, versehen. Neben dem Speiseröhrchen ist die Thonröhrenleitung *E* dicht in die Deckscheibe eingesetzt, durch welche die entwickelte salpetrige Säure in die Bleikammer geleitet wird. Zuweilen umgiebt man diese Röhrenleitung mit einem Ueberzug aus gewalztem Blei, um die Störungen, welche durch Zerspringen oder andere Beschädigungen derselben entstehen können, zu vermeiden. Der Wasserdampf wird durch das Rohr *F* in die Kochtrommel nahe über dem Boden in solcher Höhe eingeführt, daß die Mündung des Dampfrohrs über der Schwefelsäure bleibt, welche sich dort ansammelt. Diese Mündung ist mit Backsteinen dergestalt umstellt und überdeckt, daß gehörige Zwischenräume für den freien Durchgang des Dampfes und der Säure bleiben. Darüber sind Quarzstücke aufgeschüttet, mit denen die Kochtrommel bis nahe unter die Decke gefüllt ist. Dieselben sind unten etwa von der Größe einer Faust und nehmen nach oben bis zu Nußgröße ab. Anstatt der Quarzstücke gebraucht man in einigen Fabriken Scherben von hart gebrannten Thonwaaren.

Die oben einfließende nitrose Schwefelsäure sickert durch die Quarzstücke herab und wird auf diesem Wege von dem aufsteigenden Wasserdampfe zersetzt. Während die daraus entwickelte salpetrige Säure dampfförmig durch das Rohr *E* in die Bleikammer abzieht, gelangt die Schwefelsäure mit dem condensirten Wasser verdünnt auf den Boden der Kochtrommel und fließt durch das Rohr *G* in

Fig. 99.



ein Reservoir *H* ab. Das Abflußrohr ist dergestalt gebogen, daß es durch Säure, welche darin bleibt, gesperrt wird.

Aus unseren früheren Mittheilungen auf Seite 362 folgt, daß die Dampfmenge so regulirt werden muß, daß die abfließende Schwefelsäure ein wenig mehr Wasser enthält als das vierfache Hydrat, daß sie also 1,55 specif. Gew. oder 51⁰ Bé. haben soll. Wenn sie erheblich stärker bleibt, so behält sie Bleikammerkrystalle in Lösung; wenn sie dagegen erheblich schwächer wird, so nimmt sie Salpetersäure auf, welche durch Zersetzung von salpetriger Säure entsteht.

Nachdem wir in Vorstehendem die Apparate und Manipulationen zur Wiedergewinnung der salpetrigen Säure geschildert haben, müssen wir die Bedingungen besprechen, von denen der gute Erfolg der Operation abhängt.

Aus dem, was früher über die Verbindung der salpetrigen Säure mit Schwefelsäure gesagt wurde, geht hervor, daß die relative Menge des vorhandenen Wassers ein entscheidendes Moment bei dem Proceß ist, welcher die Bildung jener Verbindung bezweckt. Wenn nämlich die aus den Bleikammern entweichenden Gase zusammen mit der zur Operation verwendeten Schwefelsäure eine so große Menge von Wasser enthalten, daß bedeutend mehr als 4 Aeq. auf je 1 Aeq. Schwefelsäure kommen, so nimmt diese keine salpetrige Säure auf, sondern nur etwas Salpetersäure, welche durch Zersetzung von salpetriger Säure oder von Untersalpetersäure entsteht. Die Schwefelsäure darf selbstverständlich um so wasserreicher sein, je trockener die Gase sind. Bei vollkommen trockenen Gasen würde das vierfache Schwefelsäurehydrat, welches 1,55 specif. Gew. oder über 51⁰ Bé. hat, noch angewendet werden können. Gewöhnlich gebraucht man Schwefelsäure von 60 bis höchstens 62⁰ Bé., weil die Concentration bis zu diesem Grade noch in Bleipfannen ausgeführt werden kann. Nachdem aber Winkler gefunden hat, daß Schwefelsäure von 66⁰ Bé. die salpetrige Säure weit leichter absorbirt und eine weit größere Menge, nämlich dreimal so viel, davon aufnimmt als Schwefelsäure von 60⁰ Bé., wirft sich die Frage auf, ob nicht durch diesen Vortheil die Kosten einer weiteren Concentration im Platinkessel oder in Glasretorten reichlich gedeckt werden könnten.

Jedenfalls ist es vortheilhaft, bei Anwendung des Gay-Lussac'schen Verfahrens den Betrieb der Schwefelsäurefabrik so zu reguliren, daß die Gase aus der letzten Bleikammer möglichst trocken austreten. Zu diesem Zwecke muß man die Menge des Wasserdampfes so beschränken, daß auch die in der letzten Bleikammer verdichtete Schwefelsäure eine Stärke von 50 bis 52⁰ Bé. erreicht. Wenn man aber den letzten Kammern erheblich mehr Wasserdampf zuführt, so daß die Säure, welche in denselben gebildet wird, nur etwa 30⁰ Bé. hat, so muß man den Gasen vor ihrem Eintritt in den Gay-Lussac'schen Thurm so viel als möglich ihr Wasser entziehen. Dies kann geschehen, indem man sie, wie in Fig. 79 Seite 337 zu sehen ist, in einem langen Canal *J* circuliren läßt, in welchem sich ein großer Theil des überflüssigen Wassers als schwache, etwas Salpetersäure enthaltende, Schwefelsäure condensirt, die man in die letzte Bleikammer abfließen läßt.

Der Erfolg des Gay-Lussac'schen Verfahrens ist, abgesehen von der richtigen Wassermenge selbstverständlich auch vom Sauerstoffgehalt der Bleikammergase abhängig, der so groß sein muß, daß die salpetrige Säure nicht zu Stickstoffoxyd,

welches nicht von Schwefelsäure aufgenommen wird (siehe S. 322), reducirt werden kann. Die Erfüllung dieser Bedingung findet durch den Ueberschuß von Luft, der nach unseren Mittheilungen auf Seite 355 u. f. in die Bleikammern eingeführt werden soll, Statt.

Aber selbst wenn die beiden vorstehenden Bedingungen erfüllt sind, so ist der gute Erfolg noch nicht gesichert; er ist vielmehr noch von besonderen Verhältnissen so abhängig, daß der Werth des Verfahrens sehr verschieden beurtheilt, ja sogar von manchen Fabrikanten durchaus bestritten wird. Dadurch erscheint es erklärlich, daß der Proceß in vielen Fabriken noch gar nicht eingeführt ist, wozu denn auch der geringe Preis des salpetersauren Natrons beitragen mag.

Jene Verhältnisse sind noch nicht genau erforscht; es ist aber wahrscheinlich, daß sie durch Folgendes in das richtige Licht gestellt werden. Wir haben schon auf Seite 326 ausgesprochen, daß es noch zweifelhaft sei, ob sich die Stickstoffverbindung in den Bleikammergasen als salpetrige Säure oder als Untersalpetersäure befinde, daß jeder dieser beiden Fälle, ja selbst das gleichzeitige Bestehen von salpetriger Säure und Untersalpetersäure in jenen Gasen möglich sei, und daß dies wahrscheinlich vom Mengenverhältniß zwischen der schwefligen Säure und dem Sauerstoff abhänge. Wenn nun auch Untersalpetersäure von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen werden kann, so scheint doch nach den auf Seite 322 gemachten Mittheilungen dabei keine oder nur eine sehr unbeständige chemische Verbindung zu entstehen, und Schwefelsäure, welche Untersalpetersäure enthält, giebt dieselbe beim Erhitzen sehr leicht ab und stößt auch bei gewöhnlicher Temperatur fortwährend rothe Dämpfe aus. Die Verwandtschaft der salpetrigen Säure zur Schwefelsäure ist dagegen sehr groß und beide Säuren bilden, wie wir gesehen haben, eine sehr beständige Verbindung.

Nach Vorstehendem ist leicht vorauszusehen, daß das Gay-Lussac'sche Verfahren einen schlechten Erfolg haben wird, wenn die mit Schwefelsäure zu behandelnden Gase nur Untersalpetersäure unter Umständen enthalten, welche deren Reduction zu salpetriger Säure nicht zulassen. Dies muß eintreten, wenn man vielleicht in der Meinung recht gut zu arbeiten, den Proceß in solcher Weise leitet, daß die Gase, welche aus den Bleikammern abziehen, bei normalem Gehalt von überschüssigem Sauerstoff keine schweflige Säure mehr enthalten. In der That findet man in Fabriken, welche das Gay-Lussac'sche Verfahren mit gutem Erfolg anwenden, in jenen Gasen immer noch eine kleine Menge von schwefliger Säure, welche entweder die Oxydation der salpetrigen Säure zu Untersalpetersäure verhindert, oder die etwa vorhandene Untersalpetersäure bei gleichzeitiger Einwirkung von starker Schwefelsäure, trotz der Gegenwart von Sauerstoff, zu salpetriger Säure reducirt und dadurch die Bildung von Bleikammerkrystallen bewirkt.

Nach vorstehenden Erörterungen wird man es erklärlich finden, daß die Mengen von salpetriger Säure, welche beim Gay-Lussac'schen Verfahren von einer gewissen Menge Schwefelsäure in verschiedenen Fabriken aufgenommen werden, sehr verschieden sind. Bei vollkommen guter Leitung des Processes soll die gewonnene nitrose Schwefelsäure 3,5 Proc. salpetrige Säure enthalten. Winkler fand in dem Product der Fabrik von Halsbrücke bei Freiberg, zu dessen Gewin-

nung man Schwefelsäure von 60° Bé. gebraucht, ungefähr 2,5 Proc. salpetrige Säure. Die Analyse desselben ergab folgende Zusammensetzung:

Schwefelsäure	60,200
Wasser	37,191
Salpetrige Säure	2,550
Salpetersäure	0,256
Organischer Farbstoff	0,022
	100,219

Um den Gehalt der nitrosen Schwefelsäure an salpetriger Säure auf einfache Weise annähernd genau zu bestimmen, gießt man nach Gerstenhöfer's Angabe von der zu untersuchenden Säure aus einer Bürette so lange in eine abgemessene Menge titrirter Lösung von chromsaurem Kali, bis diese durch Reduction der Chromsäure die rein grüne Farbe der Chromoxydsalze angenommen hat. Die bekannte Menge von Sauerstoff, welchen die Chromsäure dabei abgiebt, dient dazu, die salpetrige Säure in Salpetersäure zu verwandeln, und es läßt sich also aus der verbrauchten Menge von nitroser Schwefelsäure deren Gehalt an salpetriger Säure leicht berechnen.

Unter besonderen Verhältnissen kann es vortheilhaft sein zu der Wiedergewinnung der Stickstoffsäure anstatt starker Schwefelsäure andere Körper zu verwenden. So gebraucht Kuhlmann in seinen Fabriken bei Lille zu diesem Zwecke die ammoniakalische Flüssigkeit der Gasanstalten, welche er in dem auf Seite 384 beschriebenen, mit Coaks gefüllten Thurm herabsickern läßt, während die aus den Bleikammern abziehenden Gase darin aufsteigen. Das Ammoniak verbindet sich mit den Säuren, welche in diesen Gasen enthalten sind, und die dadurch entstehenden Salze werden aus der ablaufenden Lösung gewonnen. Außer jener Ammoniakflüssigkeit benutzt Kuhlmann auch kohlensauren Baryt, welcher in die großen Krüge des auf Seite 390 beschriebenen Apparates eingebracht wird. Der fein vertheilte schwefelsaure Baryt, der dabei entsteht, bildet eine weiße Farbe, das sogenannte „blanc fixe“; die Stickstoffsäure vereinigt sich mit dem Baryt zu einem löslichen Salze, aus dem sie abgeschieden wird, und welches ebenfalls noch zur Gewinnung jener Farbe dient.

Wir gehen nun zur Betrachtung der Betriebsresultate über.

β. 1. e. Die Betriebsresultate.

Das Verhältniß des Schwefelverbrauchs zum Rauminhalt der Bleikammern.

Wir haben früher gesehen, daß theoretisch die geringste Menge von salpetriger Säure oder von Untersalpetersäure hinreichend ist, um die Bildung der größten Quantitäten von Schwefelsäurehydrat aus einem Gemenge von schwefliger Säure, Sauerstoff und Wasserdampf zu bewirken. Dabei findet aber die Umwandlung dieser Gase in Schwefelsäure nach und nach Statt, das heißt: es ist eine gewisse bis jetzt noch nicht genau festgestellte Zeit erforderlich, um ein bestimmtes Volum jenes Gasgemenges durch Einwirkung einer gegebenen Menge der Stickstoffsäure voll-

ständig in Schwefelsäure zu verwandeln. Die Menge der Schwefelsäure, welche in einer bestimmten Zeit erzeugt, oder das Volum des Gasgemenges, welches in dieser Zeit zu Schwefelsäure verdichtet wird, läßt sich bei übrigens gleich bleibenden Verhältnissen durch Vermehrung der Stickstoffsäure bis zu einem gewissen Grade vergrößern. Die Zeit, welche zur Umwandlung eines gewissen Volums des Gasgemenges in Schwefelsäure nöthig ist, wird also unter übrigens gleichen Umständen durch Vermehrung der Stickstoffsäure vermindert, und durch Verminderung jener Säure vermehrt.

Aus Vorstehendem ergiebt sich für die technische Darstellung der Schwefelsäure Folgendes:

In einem Raum von gewisser Größe, welcher fortwährend mit einem Gemenge von schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf, dem eine bestimmte Quantität von Stickstoffsäure beigemengt ist, gefüllt erhalten wird, kann sich in einer gewissen Zeit nur ein beschränktes Volum des Gasgemenges zu Schwefelsäure verdichten, dessen Größe mit seinem Gehalt an Stickstoffsäure bis zu einem gewissen Grade wächst. Die Menge von Schwefelsäure, welche in einer gewissen Zeit erzeugt werden kann, hängt folglich ebensowohl von der Menge der Stickstoffsäure, die man anwendet, als auch vom Rauminhalt der Bleikammern ab. Sie steht unter übrigens gleichen Umständen in geradem Verhältniß zu diesem Rauminhalt, oder zur Quantität des Gasgemenges, mit welchem derselbe erfüllt ist. Sie läßt sich für einen gleich großen Kammerraum durch Vermehrung der Stickstoffsäure oder durch größeren Verbrauch von Salpetersäure bis zu einem gewissen Grade vermehren, und man kann den Verbrauch dieser Säure für die Erzeugung einer gleich großen Menge von Schwefelsäure bis zu einem gewissen Grade vermindern, wenn man in demselben Kammerraum und in derselben Zeit weniger producirt. Dafür sind aber Grenzen gesteckt, welche beim Fabrikbetrieb nicht überschritten werden dürfen, und die nicht allein von finanziellen, sondern auch von technischen Verhältnissen bedingt werden.

Man hat in Fabriken, deren Bleikammersystem, wie das von uns auf Seite 336 beschriebene, 974 Cubikmeter Rauminhalt hat, die Erfahrung gemacht, daß der vortheilhafteste Betrieb stattfindet, wenn auf je 1 Cubikmeter Rauminhalt des Bleikammersystems in 24 Stunden nicht mehr, aber auch nicht erheblich weniger als 0,5 Kilogramm Schwefel verbraucht werden, wobei auf je 100 Theile Schwefel mindestens 6 Theile reiner Natronsalpeter entsprechend 4,45 Theilen Salpetersäuremonohydrat oder 8,24 Theilen Salpetersäure von 1,34 specif. Gew. oder 37° Bé. bei 15° C., welche nach der auf Seite 286 gegebenen Tabelle 54 Proc. Monohydrat enthält, nöthig sind. Dieser tägliche Verbrauch von Schwefel läßt sich, ohne eine Störung des Processes zu verursachen, in Fabriken von der Größe der von uns beschriebenen für je 1 Cubikmeter Kammerraum bis auf 0,56 Kilogramm vermehren, was auch oft geschieht, um die Production von Schwefelsäure mit dem Bedarf in Uebereinstimmung zu halten. In größeren Fabrikanlagen verbrennt man gewöhnlich weit mehr als obige Menge Schwefel für einen gleich großen Kammerraum, so z. B. in der Fabrik von Kuhnheim bei Berlin, deren Bleikammersystem 2225 Cubikmeter Inhalt hat, 0,7 Kilogramm, in der Fabrik zu Schöningen bei Braunschweig, deren Bleikammersystem 1500 Cubikmeter Inhalt hat, 0,65 Kilo-

gramm, und endlich in verschiedenen französischen Fabriken nach Mittheilungen von Mallet 0,66 bis 1 Kilogramm Schwefel für je 1 Cubikmeter Kammerraum in 24 Stunden. Diese gesteigerte Production muß indessen durch vermehrten Verbrauch von Salpetersäure oder durch Verlust von Schwefelsäure erkauft werden.

Bei den folgenden Betrachtungen legen wir den Verbrauch von 0,5 Kilogramm Schwefel für je 1 Cubikmeter Kammerraum in 24 Stunden zu Grunde.

Da nach unserer Berechnung auf Seite 363 für je 1 Kilogramm Schwefel den Bleikammern bei 760 Millimeter Quecksilberdruck und 50° C. Wärme 8345 Liter Gasgemenge, welches mit Wasserdampf gesättigt ist, zugeführt werden, so geben 0,5 Kilogramm Schwefel 4172,5 Liter des gleichen Gasgemenges, welche also in 24 Stunden für je 1 Cubikmeter oder 1000 Liter Kammerraum einzuführen sind. Mithin erfüllt die gesammte Gasmenge, die in je 24 Stunden einem Bleikammersystem von gewisser Größe geliefert werden soll, dessen Rauminhalt

$$\frac{4172,5}{1000} = 4,1725 \text{ mal.}$$

Daraus ergiebt sich, daß in je

$$\frac{24}{4,1725} = 5,75 \text{ Stunden}$$

ein dem gesammten Rauminhalt der Bleikammern gleiches Volum Gas eingeführt werden muß und folglich consumirt wird, d. h.: die Bildung der Schwefelsäure aus dem in die Bleikammern eingeführten Gasgemenge vollendet sich unter den von obigem Schwefelverbrauch geforderten normalen Verhältnissen in $5^3/_4$ Stunden.

Folgende Rechnung mag noch dazu dienen, um eine Idee über die Größe der Wirksamkeit zu geben, welche die Säuren des Stickstoffs bei der Darstellung der Schwefelsäure ausüben. 100 Thle. Schwefel nehmen bei der Verbrennung zu 200 Thln. schwefliger Säure 100 Thle. Sauerstoff aus der Luft auf. Sie bedürfen außerdem zur Verwandlung in Schwefelsäure noch 50 Thle. Sauerstoff, von welchen beim Verbrauch von 6 Thln. Natronsalpeter durch Reduction der daraus entwickelten 3,812 Thle. wasserfreier Salpetersäure zu 3,247 Untersalpetersäure nur 0,565 Thle., und durch deren Reduction zu 2,683 Thln. salpetriger Säure nur 1,129 Thle. geliefert werden.

Unter der Voraussetzung, daß die Stickstoffverbindung als Untersalpetersäure in den Bleikammern enthalten ist, werden also zur Verwandlung jener 200 Thle. schwefliger Säure in Schwefelsäure 50 — 0,565 = 49,435 Thle. Sauerstoff aus der Luft entnommen, während jene 3,247 Thle. Untersalpetersäure selbst nur 2,259 Thle. Sauerstoff enthalten. Die Untersalpetersäure vermittelt also die Verbindung der schwefligen Säure mit einer Menge von Sauerstoff aus der Luft, welche $\frac{49,435}{2,259}$, d. i. 21,9 mal so groß ist, als ihr eigener Sauerstoffgehalt.

Unter der Voraussetzung, daß die Stickstoffverbindung als salpetrige Säure in den Bleikammern vorhanden ist, werden dagegen zur Verwandlung jener 200 Thle. schwefliger Säure in Schwefelsäure 50 — 1,129 = 48,871 Thle. Sauerstoff aus der Luft entnommen, während die dazu nöthigen 2,683 Thle. salpetrige

Säure nur 1,695 Sauerstoff enthalten. Die salpetrige Säure vermittelt also die Verbindung der schwefligen Säure mit einer Menge von Sauerstoff aus der Luft, welche $\frac{48,871}{1,695}$, d. i. 28,8 mal so groß ist, als ihr eigener Sauerstoffgehalt.

2. Der Verbrauch von Salpeter oder Salpetersäure.

Bei dem täglichen Verbrauch von 0,5 Kilogramm Schwefel für je 1 Cubikmeter Kammerraum sind, wenn der Proceß sehr gut geleitet wird, doch auf 100 Thle. Schwefel mindestens 6 Thle. reiner Natronsalpeter, entsprechend 3,812 Thln. wasserfreier Salpetersäure oder 4,45 Thln. Salpetersäuremonohydrat oder 8,24 Thln. Salpetersäure von 37⁰ Bé. erforderlich. Wenn aber der tägliche Verbrauch von Schwefel bis auf 0,56 Kilogramm für je 1 Cubikmeter Kammerraum erhöht, oder wenn der Proceß nicht sorgfältig geleitet wird, so ist mehr Salpeter nöthig, und man muß dann auf 100 Thle. Schwefel selbst bis 7,5 Thle. Natronsalpeter, entsprechend 4,76 Thln. wasserfreier Salpetersäure oder 5,56 Thln. Salpetersäuremonohydrat oder 10,30 Thln. Salpetersäure von 37⁰ Bé. anwenden.

Es wird zuweilen in Folge von besonderen Handelsverhältnissen nöthig, die Schwefelsäureproduction durch Vermehrung des Materialverbrauchs zu vergrößern. Jedoch ist es nicht rathsam, dabei die oben bezeichnete Grenze zu überschreiten, weil die Vermehrung des Salpeterverbrauchs (der in einem größeren Verhältniß, als die Schwefelsäureproduction wächst) über ein gewisses Maximum die Ausgaben ohne entsprechenden Vortheil vergrößern und eine rasche Abnutzung der Bleikammern zur Folge haben würde. Dagegen läßt sich auch der Materialverbrauch und die Production für einen gegebenen Kammerraum nicht unter ein gewisses Minimum vermindern, weil die Erfahrung gelehrt hat, daß der Proceß, wenn dies geschieht, durch verschiedene Umstände, namentlich durch Abkühlung gestört wird.

Wenn die erforderliche Salpetersäure im Schwefelofen erzeugt wird, so hat man sorgfältig darauf zu achten, daß bei der Zersetzung des Salpeters durch Schwefelsäure alle Salpetersäure ausgetrieben wird. Dazu ist aus Gründen, welche wir bereits bei der Salpetersäurefabrikation mitgetheilt haben, ein Ueberschuß von Schwefelsäure nöthig. Gewöhnlich wird die Anwendung von 2 Aeq. Schwefelsäure auf je 1 Aeq. Salpeter vorgeschrieben, wobei alles Alkali doppelt schwefelsaures Salz bildet. Eine so große Menge von Säure ist aber nicht erforderlich, denn man erreicht bei der im Schwefelofen herrschenden hohen Temperatur die vollständige Zersetzung des Salpeters schon mit Sicherheit, wenn man auf 1 Aeq. dieses Salzes nur ein Viertel mehr als 1 Aeq. Schwefelsäure anwendet. Hiernach erfordert 1 Thl. salpetersaures Natron 0,72 Thle. einfaches Schwefelsäurehydrat. Dies entspricht 1,12 Thln. vierfachem Schwefelsäurehydrat von 1,55 specif. Gew. oder fast 52⁰ Bé., welches angewendet wird, weil die Bleikammern dasselbe direct liefern. Man erhält bei diesem Verhältniß drei Viertel der Base des Salpeters als einfach schwefelsaures, und ein Viertel als doppelt schwefelsaures Salz. 1 Theil salpetersaures Natron liefert theoretisch 0,95 Theile jenes Ge-

menges von einfach und doppelt schwefelsaurem Natron. Dies stimmt mit dem Resultat des Betriebs ziemlich nahe überein, da 100 Thle. salpetersaures Natron 90 bis 93 Thle. schwefelsaures geben. Die Differenz entsteht durch mechanische Verluste.

Der im Handel vorkommende Natronsalpeter ist fast immer durch Kochsalz verunreinigt. Dasselbe ist, gleichwie der Feuchtigkeitsgehalt, beim Betrieb zu berücksichtigen und erfordert eine verhältnißmäßige Vermehrung des Salpeters. Dessen Kochsalzgehalt muß immer bestimmt werden, was am leichtesten vermittelst titrirter Silberauflösung nach dem bekannten von Gay-Lussac angegebenen Verfahren geschieht. Die besten Sorten von Natronsalpeter enthalten weniger als 1/2 Proc. Kochsalz; sehr häufig kommt aber ein Gehalt von 2 bis 3 Proc. vor und zuweilen wird sogar ungereinigte oder verfälschte Waare in den Handel gebracht, welche mehr als 30 Proc. Kochsalz enthält. Salpeter, dessen Kochsalzgehalt mehr als 3 Proc. beträgt, darf nicht direct verwendet, er muß vielmehr vorher durch Umkrystallisirung gereinigt werden, weil Chlor, welches andernfalls gebildet werden kann, die Bleiwände der letzten Kammern angreift, wenn es in erheblicher Menge vorhanden ist.

In der Nähe von Alaunfabriken, an welche schwefelsaures Kali abgesetzt werden kann, ist es zuweilen vortheilhaft, anstatt des Natronsalpeters Kalisalpeter zu verwenden, von welchem dann eine dem Aequivalentgewicht entsprechende größere Menge gebraucht wird. 1 Theil Natronsalpeter kann durch 1,19 Thle. Kalisalpeter ersetzt werden.

Wenn man nach dem Verfahren von Gay-Lussac die aus den Bleikammern abgehenden Gase über Schwefelsäure von 62° Bé. passiren läßt, so kann man bei guter Leitung dieser Operation die Hälfte der verbrauchten Stickstoffsäure als salpetrige Säure wiedergewinnen. Bei der täglichen Verbrennung von 0,5 Kilogramm Schwefel für je 1 Cubikmeter Kammerraum reducirt sich dann also der Verbrauch von Natronsalpeter auf 3 Proc. vom Gewicht des Schwefels, entsprechend 2,22 Proc. Salpetersäuremonohydrat, oder 4,12 Proc. Salpetersäure von 37° Bé.

Nun enthalten 3 Thle. Natronsalpeter die Bestandtheile von 1,34 Thln. salpetriger Säure, während nach unseren früheren Mittheilungen bei guter Leitung des Gay-Lussac'schen Processes Schwefelsäure von 62° Bé. etwa 3,5 Proc. ihres Gewichts salpetrige Säure aufnimmt. Folglich sind zur Wiedergewinnung von 1,34 Thln. salpetriger Säure, welche den auf 100 Thle. Schwefel ersparten 3 Thln. Natronsalpeter entsprechen, 38,29 Thle. Schwefelsäure von 62° Bé. nöthig. Man erhält die gesammte Menge dieser Schwefelsäure aber auf 1,55 specif. Gew. oder fast 52° Bé. verdünnt zurück. Mithin erfordert die Wiedergewinnung der salpetrigen Säure nur den Kostenaufwand, welcher für die Concentration jener Schwefelsäure nöthig ist. Dennoch schmälert die verhältnißmäßig sehr große Menge der letzteren den Vortheil des Gay-Lussac'schen Verfahrens sehr bedeutend, und es ist deshalb nöthig, auf weitere Verbesserungen desselben zu denken, durch welche sich die Menge der absorbirten salpetrigen Säure im Verhältniß zur Schwefelsäure vergrößern läßt.

3. Die Ausbeute an Schwefelsäure.

Wenn das Bleikammersystem gut eingerichtet ist, der Wasserdampf richtig vertheilt und der Betrieb sehr sorgfältig geleitet wird, so verliert man nur etwa 3 Proc. der Schwefelsäure, welche nach der Theorie gewonnen werden kann. Man erhält dann nämlich aus 100 Thln. reinem Schwefel 297 Thle. Schwefelsäuremonohydrat, anstatt $306\frac{1}{4}$ Thln., die sich aus der theoretischen Berechnung ergeben. Jene 297 Thle. Schwefelsäuremonohydrat werden aber aus den Bleikammern in verdünntem Zustande, nämlich bei gutem Betrieb als 460,65 Thle. vierfaches Hydrat von 1,55 specif. Gew. oder fast 52° Bé. und oft von geringerer aber nie von größerer Concentration erhalten. Diese Menge entspricht 319,35 Thln. Schwefelsäure von 1,834 specif. Gew. oder 66° Bé., welche 93 Proc. Schwefelsäuremonohydrat enthält, und welche durch Concentration im Platinkessel dargestellt wird.

4. Zusammenstellung der Betriebsresultate.

Nach den vorstehenden Mittheilungen (S. 398 u. f.) ergiebt sich für das auf Seite 336 u. f. beschriebene Bleikammersystem, welches 974 Cubikmeter Rauminhalt hat, bei der normalen täglichen Verbrennung von 0,5 Kilogramm Schwefel für je 1 Cubikmeter Kammerraum folgender Materialverbrauch und folgende Production:

Verbraucht werden in je 24 Stunden 487 Kilogramm Schwefel und 40,13 Kilogramm Salpetersäure von 37° Bé. d. i. 8,24 Proc. vom Gewicht des Schwefels, und die tägliche Production beträgt 2243,37 Kilogramm Schwefelsäure von 52° Bé. entsprechend 1555,23 Kilogramm Schwefelsäure von 66° Bé.

Wenn man die Salpetersäure nicht fertig gebildet einführt, sondern im Schwefelofen erzeugt, so werden dazu täglich 29,22 Kilogramm Natronsalpeter d. i. 6 Proc. vom Gewicht des Schwefels, und 32,73 Kilogramm Schwefelsäure von 52° Bé. verbraucht und 26,30 bis 27,17 Kilogramm schwefelsaures Natron, von dem ein Viertel zweifach schwefelsaures Salz ist, als Nebenproduct gewonnen. (Vergl. S. 400.)

Bei Anwendung des Gay-Lussac'schen Verfahrens kann die Hälfte der benutzten Stickstoffverbindung als salpetrige Säure wiedergewonnen werden, wenn der Proceß vollkommen gut geleitet wird. Der tägliche Verbrauch reducirt sich dann auf 20,07 Kilogramm Salpetersäure von 37° Bé. d. i. 4,12 Proc. vom Gewicht des Schwefels, oder auf 14,61 Kilogramm Natronsalpeter d. i. 3 Proc. vom Gewicht des Schwefels und 16,37 Kilogramm Schwefelsäure von 52° Bé. Dagegen werden 13,15 bis 13,59 Kilogramm schwefelsaures Natron gewonnen. Die Operation erfordert außerdem täglich 186,47 Kilogramm Schwefelsäure von 62° Bé., welche man bis auf 52° Bé. verdünnt zurück erhält.

Zur Erzeugung des für die oben genannte Schwefelsäureproduction nöthigen

Wasserdampfes werden täglich ungefähr 280 Kilogramm Steinkohlen von guter Qualität verbraucht. Wenn man aber ein größeres oder mehrere Kammersysteme aus einem einzigen Dampfkessel speist, so vermehrt sich der Brennmaterialverbrauch nicht im Verhältniß zur Production, sondern es wird bedeutend daran erspart.

Es versteht sich von selbst, daß sich die obigen Zahlenangaben auf die in den Materialien nach Abzug der Feuchtigkeit und der anderen fremden Körper enthaltenen nutzbaren Substanzen beziehen, und daß sie also für die besonderen Fälle dem Gehalt der Materialien an diesen Substanzen entsprechend umzurechnen sind.

β. 2. Die Darstellung der Schwefelsäure aus Schwefelmetallen.

Wir haben schon früher erwähnt, daß man in neuerer Zeit anstatt des Schwefels in vielen Fabriken Schwefelmetalle zur Gewinnung von Schwefelsäure benutzt. Hauptsächlich dient dazu der Schwefelkies, aber es werden auch bedeutende Mengen von Kupferkies und an einigen Orten auch Zinkblende in solcher Weise verhüttet, daß man Schwefelsäure als Nebenproduct erhält.

Bei der Verwendung von Schwefelkies ist jene Säure in der Regel das einzige nutzbare Product und selbst da, wo man das entstehende Eisenoxyd verwerthen kann, bildet sie immer das Hauptproduct. Man gewinnt deshalb jetzt durch Bergbau an vielen Orten Schwefelkies, der früher unbenutzt blieb, ausschließlich zur Bereitung von Schwefelsäure. Es kommen aber auch bedeutende Massen von Schwefelkies besonders in Irland, Spanien und Portugal vor, welche etwas Kupfer enthalten. Dieses Erz benutzt man seit einigen Jahren in mehreren englischen Fabriken zur Darstellung von Schwefelsäure und verkauft den dabei bleibenden Rückstand an besondere Werke, welche das Kupfer auf nassem Wege daraus extrahiren.

Die Einführung oder vielmehr die Verbreitung der Schwefelsäuregewinnung aus Schwefelmetallen haben wir indirect dem vorletzten König von Neapel zu verdanken. Als nämlich derselbe im Jahre 1838 einer französischen Gesellschaft (Taix u. Comp. in Marseille) ein Monopol für die Ausfuhr des Schwefels aus Sicilien ertheilte, wurden durch die Geldgier des Königs und jener Gesellschaft die Preise des Schwefels so bedeutend in die Höhe getrieben, daß die Consumenten sofort auf Mittel dachten, um sich von dieser Erpressung zu befreien. In Folge davon wurde sehr rasch und fast allgemein die Benutzung des Schwefelkieses zur Bereitung von Schwefelsäure eingeführt, welche schon einige Jahre früher zu Chessy bei Lyon durch Perret, zu Nußdorf bei Wien durch Wehrle und in einer böhmischen Fabrik durch Braun mit Erfolg versucht worden war. Nachdem später aus Furcht vor den Drohungen Englands das erwähnte Monopol wieder abgeschafft und die Preise des Schwefels auf ihren normalen Stand herabgesunken waren, gab man zwar an verschiedenen Orten die Arbeit mit Schwefelkies wieder auf, — an vielen anderen Orten aber, wo dieses Material sehr wenig kostet, wurde dessen Gebrauch fortgesetzt oder neu eingeführt. Die Benutzung der bei der Röstung des Kupferkieses entweichenden schwefligen Säure trat einige Jahre später zuerst auf der Okerhütte bei Goslar am Harz ins Leben und ist seitdem auf mehreren Kupferhütten eingeführt worden. Die Zinkblende wird überhaupt erst

seit kurzer Zeit zur Gewinnung von Zink gebraucht, und man verwendet die schweflige Säure, welche bei der Röstung dieses Erzes entsteht, nur auf wenigen Hütten zur Darstellung von Schwefelsäure, weil dabei aus folgendem Grunde kein großer Vortheil erzielt werden kann. Zinkblende verbrennt nämlich weit schwerer als Kupferkies oder Schwefelkies und deshalb ist zur Abröstung derselben die durch ihre eigene Verbrennung entwickelte Wärme nicht hinreichend. Aus diesem Grunde muß noch eine bedeutende Wärmemenge von außen zugeführt werden und die Röstung läßt sich in Oefen, welche die Benutzung der entstehenden schwefligen Säure zur Gewinnung von Schwefelsäure zulassen, nicht mit eben so gutem Erfolg ausführen, als in gewöhnlichen Flammöfen. Man hat deshalb letztere auf den meisten Werken zur Röstung der Zinkblende beibehalten.

Da Schwefel in den Schwefelmetallen viel weniger kostet als freier, so würde wahrscheinlich jetzt alle Schwefelsäure, welche man producirt, mit ersterem Material dargestellt werden, wenn dasselbe nicht sehr häufig Arsenik enthielte, welches als arsenige Säure mit in die Schwefelsäure übergeht. Diese Verunreinigung ist schwer zu beseitigen, und man stellt deshalb noch große Mengen von arsenikfreier Schwefelsäure aus freiem Schwefel dar. Da indessen ein Gehalt von Arsenik bei den bedeutendsten Anwendungen der Schwefelsäure, wie z. B. bei der Sodafabrikation, nach der bisherigen Meinung ohne Nachtheil ist, so erzeugt man nach statistischen Erhebungen jetzt etwa $^6/_7$ aller Schwefelsäure aus Schwefelmetallen, hauptsächlich aus Schwefelkies, und nur $^1/_7$ dieser Säure aus freiem Schwefel.

Bei der Arbeit mit Schwefelmetallen dienen, abgesehen von den Verbrennungsöfen, die besonders dafür construirt werden müssen, dieselben Fabrikeinrichtungen, welche bei der Arbeit mit Schwefel gebraucht werden. Ebenso gelten für beide Betriebsarten dieselben Grundsätze und Regeln in Beziehung auf die Leitung des Processes. Wir brauchen daher auf Vieles, was wir früher darüber mitgetheilt haben, nicht zurückzukommen, und können uns auf die Besprechung der Verschiedenheiten, welche zwischen den Apparaten, Manipulationen und Resultaten der beiden Betriebsweisen stattfinden, beschränken, wozu wir jetzt übergehen werden.

β. 2. *a*. und *b*. Die Fabrikeinrichtungen und Manipulationen bei der Arbeit mit Salpeter nebst Schwefelsäure und mit Salpetersäure.

Bei der Gewinnung der schwefelhaltigen Erze erhält man außer den größeren Stücken (Stuferzen) eine bedeutende Menge von kleineren Körnern und von Pulver. Außerdem gewinnt man durch nasse Aufbereitung große Mengen von feinem Erzpulver oder von sogenannten Schlichen. Diese verschiedenen Formen erfordern verschiedene Constructionen der Verbrennungsöfen; wenn man aber in denselben Oefen, welche für Stuferze dienen, kleine Körner und Pulver verbrauchen will, so formt man dieses Material entweder in Kugeln von 0,05 bis 0,10 Meter Durchmesser oder in Würfel von solcher Größe. Dazu scheidet man, wenn es nöthig ist, die größeren Stücke durch Absieben aus und mengt dann das Pulver innig mit feuchtem Thon. Die plastische Masse formt man entweder aus freier Hand, oder in eisernen Formen ebenso wie Ziegeln, und läßt die auf solche

Weise gebildeten Kugeln oder Würfel durch die verlorene Wärme der Brenner trocknen.

Auf den Freiberger Werken benetzt man das Erzpulver mit verdünnter Schwefelsäure, setzt einige Procente Thon zu, mengt die Masse sorgfältig und formt sie dann. Die daraus gebildeten Kugeln oder Würfel werden auf gußeisernen Platten, mit denen die hinter den Brennern befindlichen Flugstaubkammern bedeckt sind, scharf getrocknet. Bei diesem Verfahren wird die geformte Masse so fest, daß sie während der Röstung weniger zerfällt als Stuferz. Der Zusatz von Thon verursacht einen erheblichen Nachtheil, indem er die Verbrennung in der letzten Zeit so sehr verzögert, daß man genöthigt ist, einige Procente Schwefel verloren zu geben, die bei der Röstung des Erzes in Pulverform noch zu gewinnen wären.

Die Verbrennung der größeren natürlichen oder geformten Stücke von Schwefelkies und Kupferkies vollzieht man in den meisten Schwefelsäurefabriken in kleinen Schachtöfen, die zuerst in England in Gebrauch kamen. Diese Oefen, welche man Kilns nennt, werden von sehr verschiedener Form und Größe gebaut, wie es die Qualität der Kiese erfordert. Wir müssen uns darauf beschränken, nur von zwei Kilns, welche wesentlich von einander verschieden sind, Zeichnungen zu geben. Die Figuren 100 bis 102 a. f. S. stellen einen Kiln ohne Rost von 3 Meter Höhe und 1 Meter lichter Weite, im Maßstab von $1/_{50}$ der wirklichen Größe dar. Der Aufriß Fig. 100 zeigt zur Linken der Mittellinie *AB* die äußere Ansicht, und zur Rechten derselben den verticalen Durchschnitt des Ofens nach der Linie *CD* des Grundrisses Fig. 101. Fig. 102 giebt einen Verticaldurchschnitt vom unteren Theil des Ofens nach der Linie *EF* des Grundrisses. Das geformte Erz sowie die Stuferze, welche man in Stücke von 0,05 bis 0,08 Meter Dicke zerschlägt, werden durch die mit einem eisernen Deckel versehene Oeffnung *a* in den Ofen eingeschüttet und nach ihrer vollständigen Verbrennung unten durch die beiden Oeffnungen *b* und *b'* mit Hülfe eines eisernen Hakens herausgezogen.

Um diese Arbeit zu erleichtern, stellt man die Sohle des Ofens aus zwei schiefen Ebenen her, welche oben in der Kante *cc* zusammenlaufen und auf denen die Kiese leicht herabrutschen. Die zur Verbrennung nöthige Luft strömt zum Theil durch die Oeffnungen *b* und *b'*, zum Theil aber durch die weiter oben in zwei gegenüberstehenden Seitenwänden des Ofens über einander angebrachten kleinen Oeffnungen *d* ein, welche durch Backsteinstücke, so viel als nöthig ist, gesperrt werden. Diese Oeffnungen dienen auch zur Einführung eiserner Stangen, wenn die Kiese aufgebrochen werden müssen. Dies kommt besonders häufig bei der Verbrennung von Kupferkies vor, der leicht zusammensintert. Die Höhe, bis zu welcher man den Ofen gefüllt hält, richtet sich nach der Qualität des Materials. Je schwerer verbrennlich die Kiese sind, um so höher müssen sie im Ofen aufgeschüttet werden. Beim Betrieb ist mit besonderer Aufmerksamkeit darüber zu wachen, daß keine Sublimation von Schwefel stattfindet, daß vielmehr auch den oberen Schichten der Kiese eine genügende Menge Luft zugeführt wird, um allen Schwefel, der sich etwa verflüchtigt hat, zu verbrennen. Die Gase strömen aus dem Ofenschacht durch den Canal *e* nach den Bleikammern. In vielen Fabriken leitet man sie vorher in eine gemauerte Kammer, in welcher sie die verstaubten

Fig. 100.

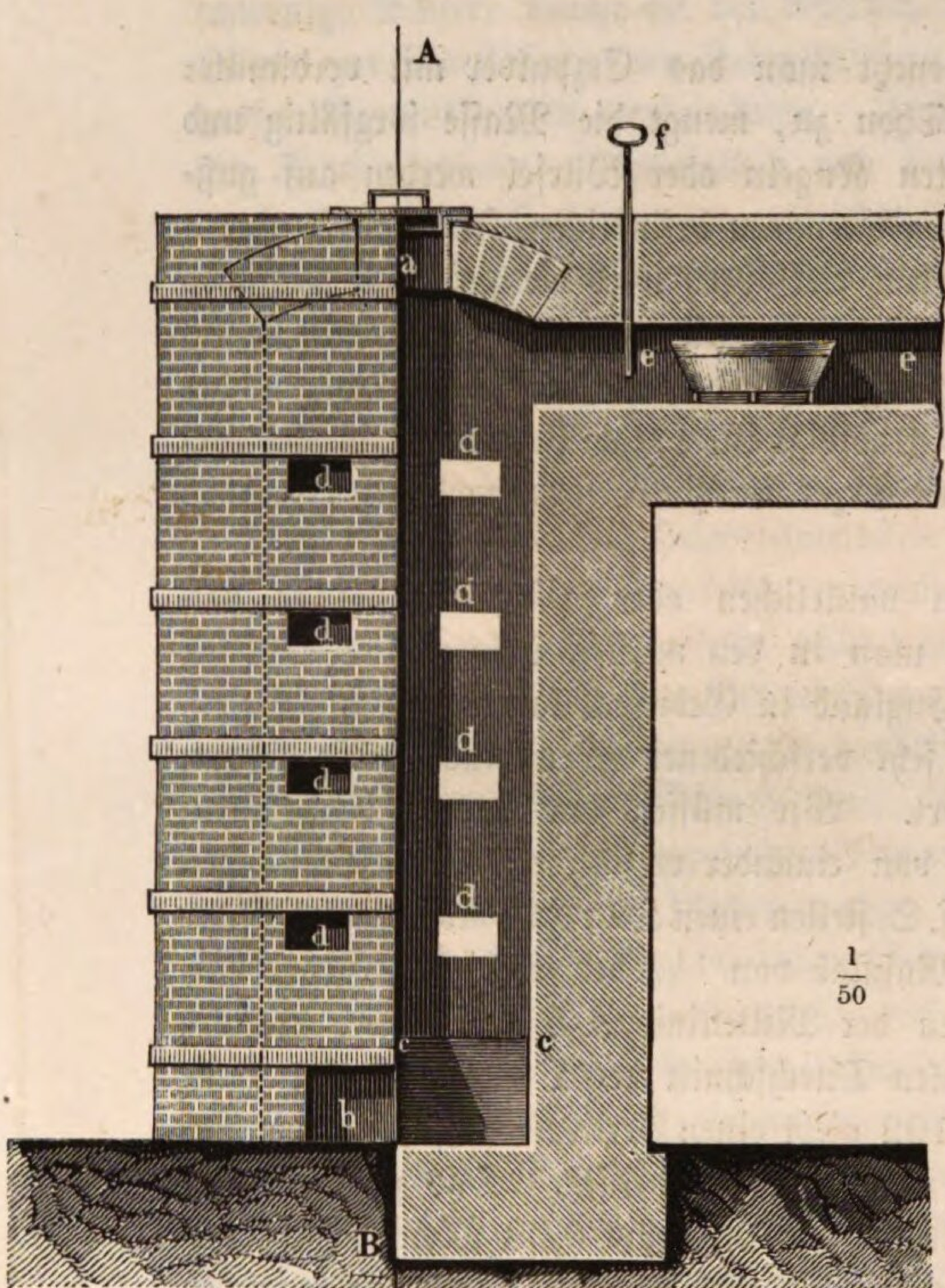


Fig. 102.

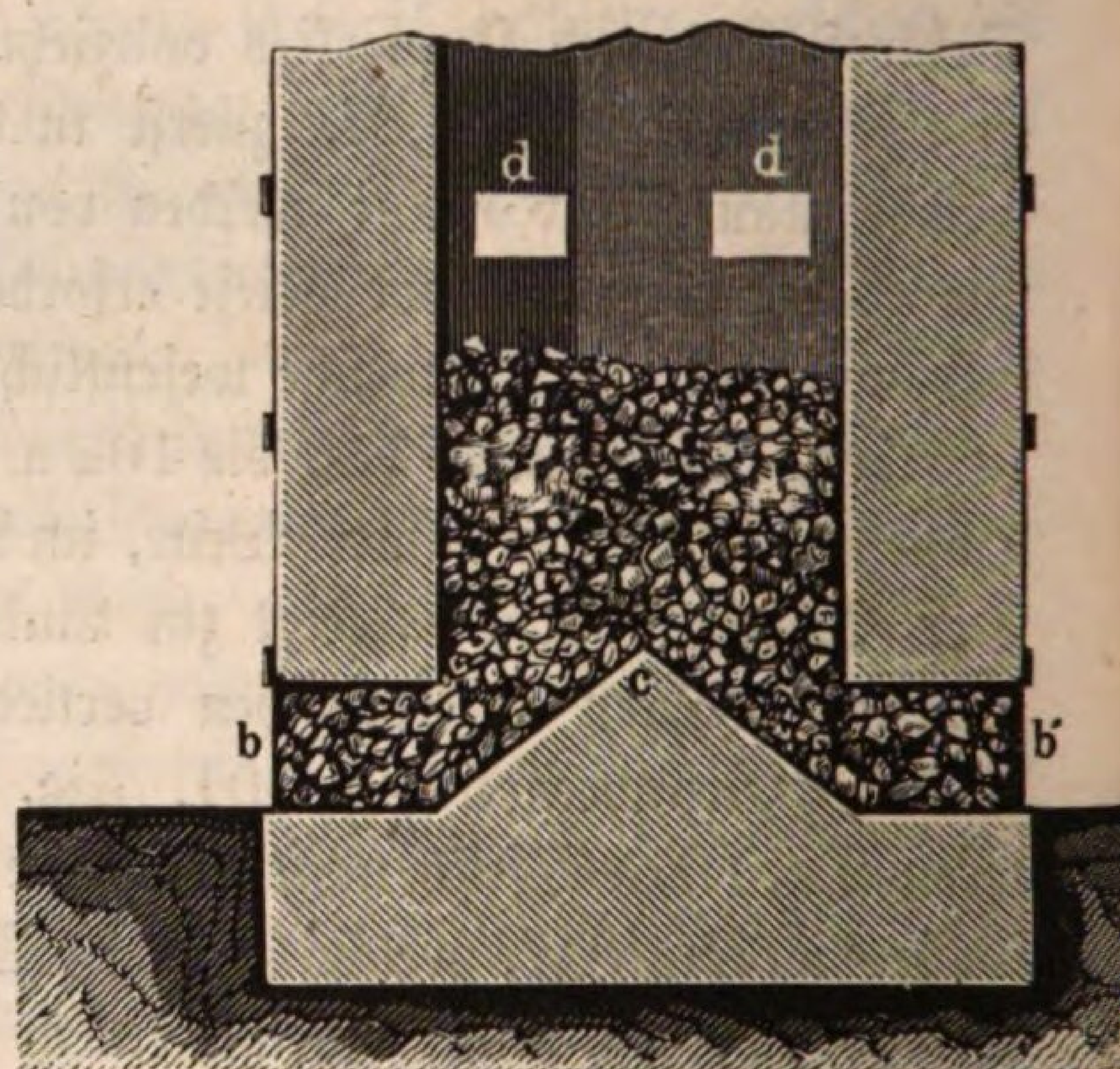
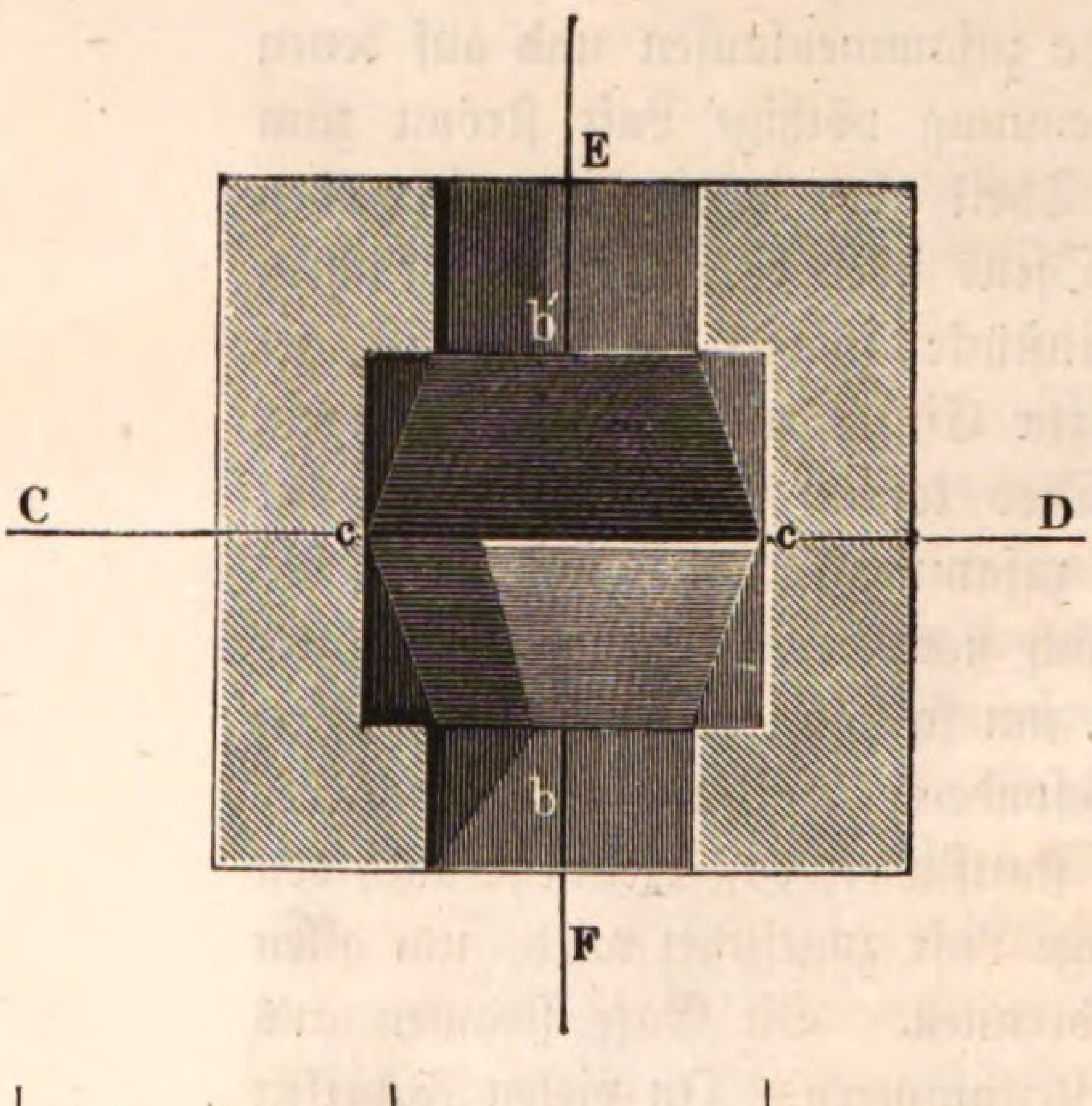
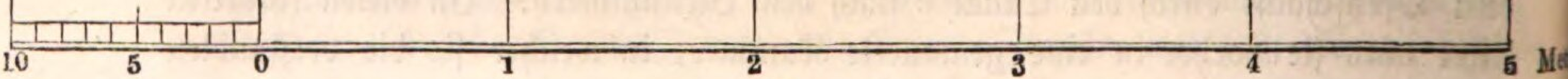


Fig. 101.



Erztheilchen absetzen. Wenn man die nöthige Salpetersäure durch Zersetzung von Salpeter mit Schwefelsäure einführen will, so schiebt man die mit diesen Materialien gefüllten Töpfe durch eine gut schließende Thür in den Canal *e* ein, in welchem die Temperatur hoch genug ist, um die Zersetzung zu bewirken.

Um den Ofen in Betrieb zu setzen, muß man denselben vor Einbringung des Kieses durch ein starkes Feuer glühend machen. Als Brennmaterial dazu dienen Kohlen, welche so wie die Kiese durch die Oeffnung *a* in den Ofen ge=



schüttet werden. Diese Oeffnung bleibt während der Verbrennung der Kohlen unbedeckt, um zur Abführung des Rauches zu dienen, und der Canal *e* wird unterdessen durch einen Schieber *f* gesperrt, damit kein Rauch in die Bleikammern gelangen kann. Nachdem der Ofen gehörig erhitzt ist, reinigt man ihn, stellt seine Verbindung mit den Bleikammern wieder her und beschickt ihn dann nach und nach in solcher Weise mit Kiesen, daß jede folgende Partie erst eingebracht wird, nachdem die vorhergehende vollständig in Brand gerathen ist. Nachdem der Ofen auf diese Weise bis zur normalen Höhe mit glühenden Kiesen gefüllt ist, geht der Betrieb continuirlich fort, und man bringt dann in der Regel nach je 12 Stunden eine neue Portion Kiese ein.

Die Menge von Kiesen, welche man in einem solchen Kiln täglich verbrennen kann, hängt von ihrer physikalischen und chemischen Beschaffenheit ab. Um ein Bleikammersystem von der Größe des von uns beschriebenen mit schwefliger Säure zu speisen, muß man bei Anwendung von Kupferkiesen 4 bis 6 und bei Anwendung von Schwefelkiesen, welche leichter verbrennlich und reicher an Schwefel sind, 2 bis 3 dieser Kilns im Betrieb halten. Man erbaut dieselben dicht neben einander und läßt die zur Abführung der Gase dienenden Canäle sämmtlich in einen verticalen Canal münden, welcher alle Gase zusammen in die Bleikammern führt.

Kiese, welche in der Hitze zerbröckeln, setzen sich in Schachtöfen mit senkrechten Wänden leicht so dicht zusammen, daß der Durchzug der Luft beeinträchtigt wird. Um diesen Nachtheil möglichst zu vermeiden, giebt man den Kilns, welche zur Verbrennung solcher Kiese bestimmt sind, geneigte Wände, so daß sie nach unten enger werden, und macht zwei einander gegenüberstehende Seiten bedeutend länger als die beiden anderen. Auf den Freiberger Werken sind solche Kilns in Gebrauch, welche im Lichten 2,5 Meter Höhe, oben 2,5 Meter Länge auf 1,1 Meter Breite, und unten 2 Meter Länge auf 0,5 Meter Breite haben, aber übrigens ebenso construirt sind, wie der durch die Figuren 100 bis 102 dargestellte.

Diese beiden Arten von Kilns eignen sich wegen ihrer Höhe zur Abröstung von schwer verbrennlichen Erzen und auch von Kupferrohstein; sie haben aber den großen Fehler, daß die in ihrem unteren Theil angehäuften Abbrände den gleichmäßigen Durchzug der Luft und die genaue Regulirung des Luftzuflusses erschweren.

Um diesen Nachtheil zu vermeiden, versieht man seit neuerer Zeit die Kilns mit Rosten, unter denen sich ein leerer Raum (Aschenfall) befindet, in welchen die nöthige Luft nur durch Oeffnungen von bestimmter Größe, die in einer gut schließenden Thür angebracht sind, eingelassen wird. Fig. 103 a. f. S. stellt einen Aufriß nebst senkrechtem Durchschnitt nach den Linien *cd* und *de* des Grundrisses Fig. 104 eines solchen Kilns im Maßstab von $^1/_{50}$ der wirklichen Größe dar und Fig. 105 giebt einen senkrechten Durchschnitt desselben nach der Lienie *ab* des Grundrisses. Dessen Schacht *B* hat eine weit geringere Höhe als der Schacht des durch die Figuren 100 bis 102 dargestellten Kilns, und ist oben beträchtlich weiter als unten. Diese Construction, welche auf den Freiberger Werken eingeführt ist, eignet sich besonders für leicht verbrennliche Kiese. Dieselben werden von oben durch die Oeffnung *f*, welche

mit einem gut schließenden Deckel versehen ist, in den Ofen geschüttet. Der Rost *g*, welcher sie trägt, liegt geneigt, wodurch das Herausziehen des abgerösteten Erzes

Fig. 103.

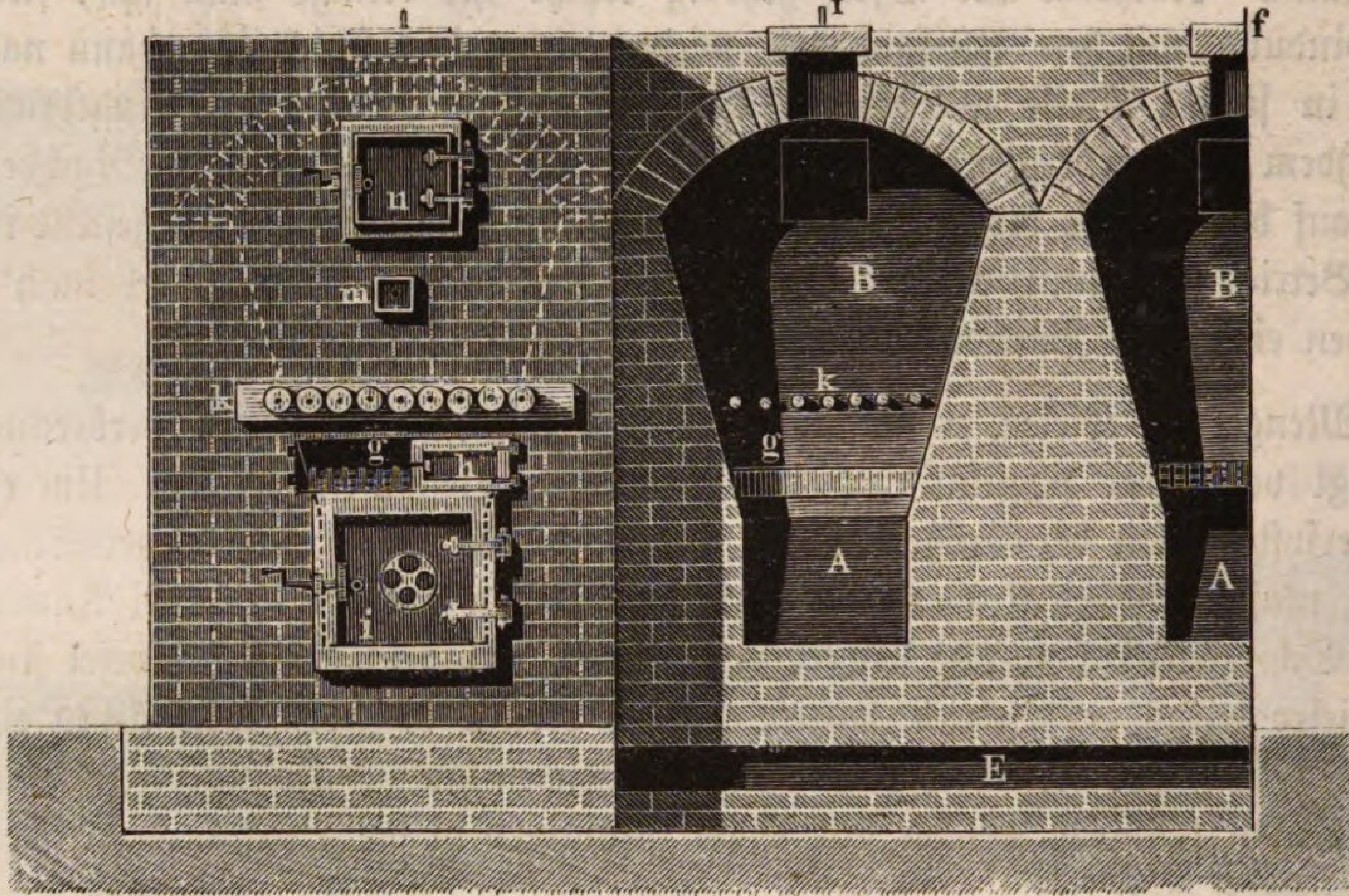
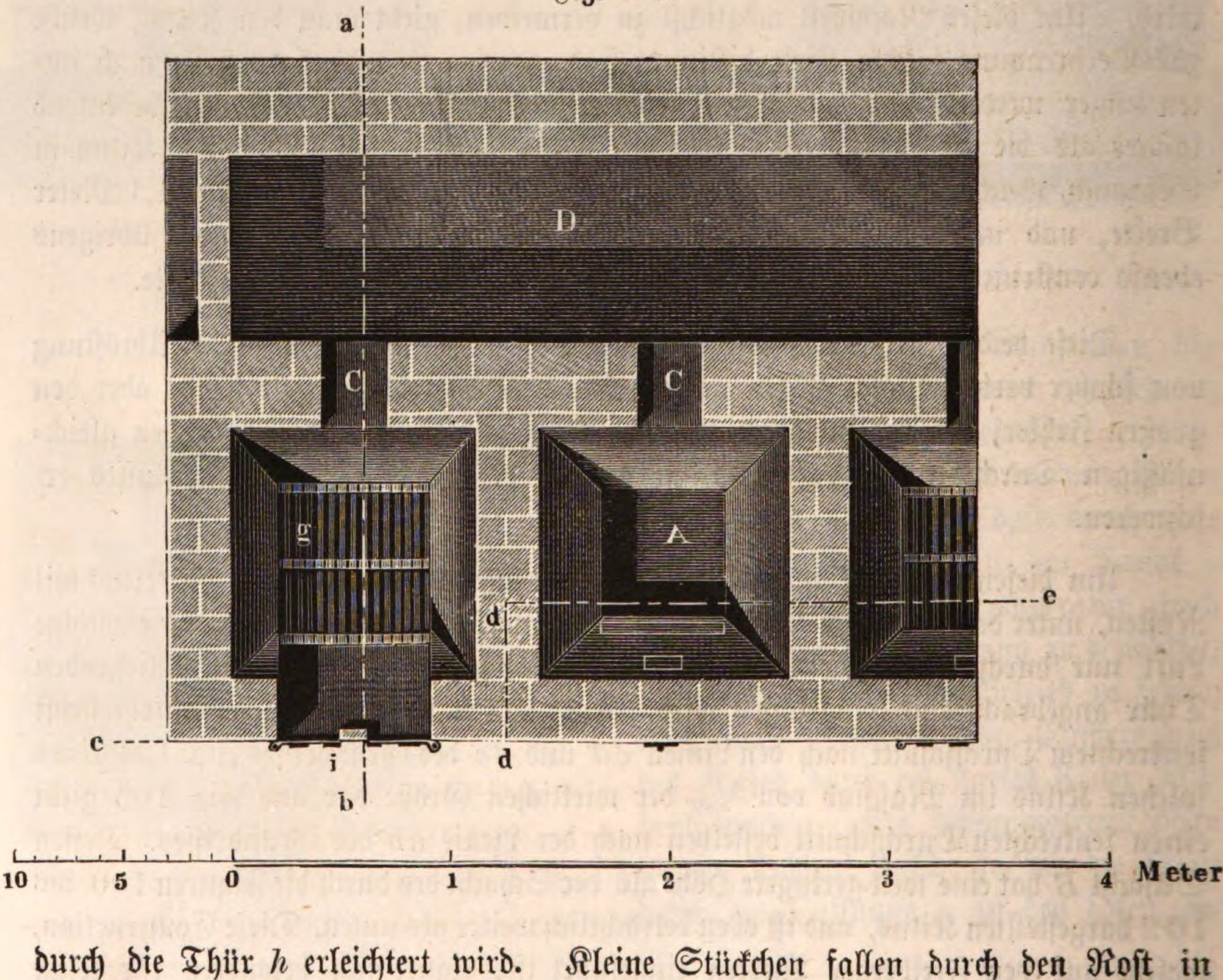


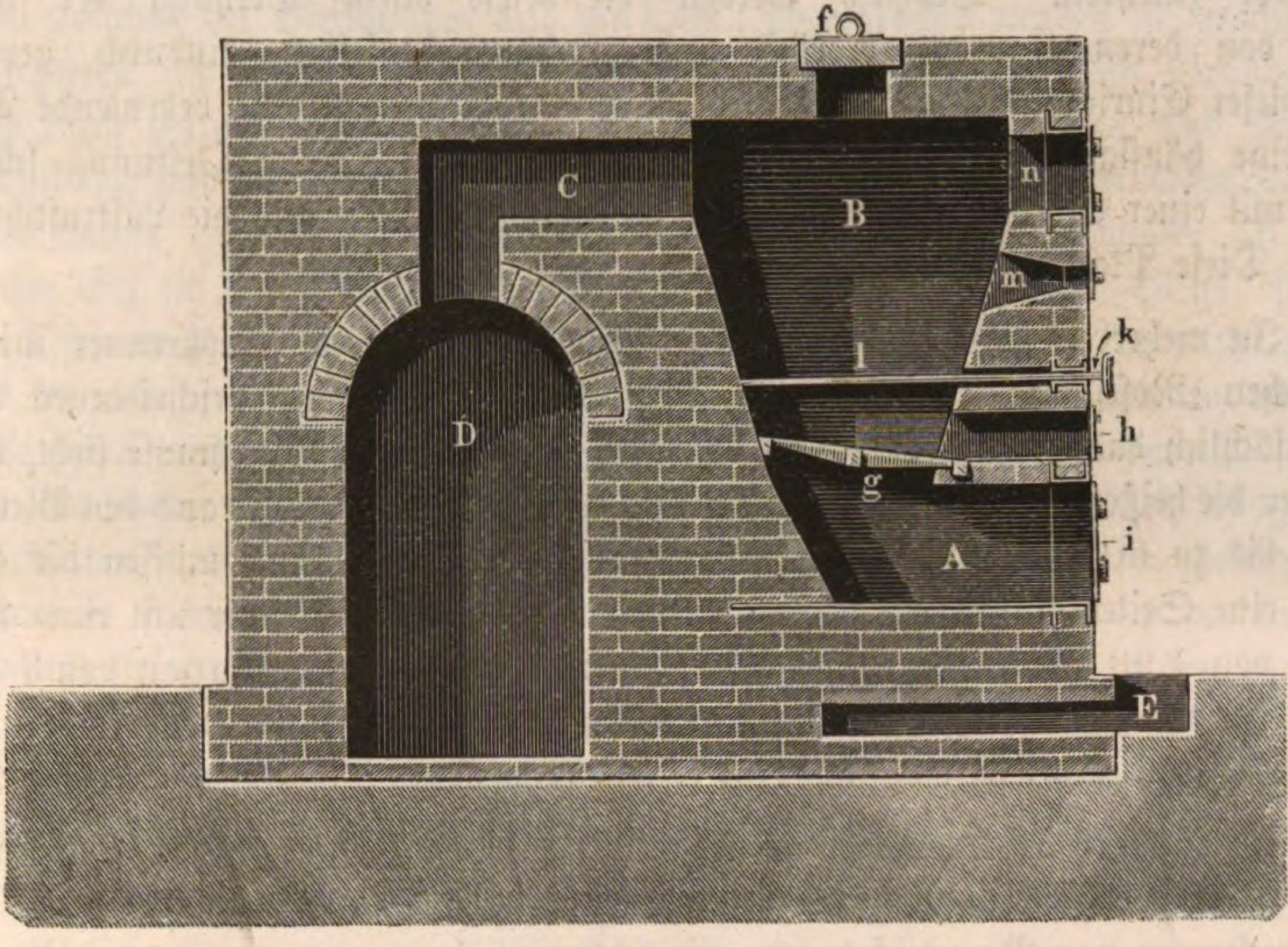
Fig. 104.



durch die Thür *h* erleichtert wird. Kleine Stückchen fallen durch den Rost in den Aschenfall und werden von Zeit zu Zeit durch die mit Löchern für den Lufteinfluß

versehene Thür *i* herausgezogen. Etwa 0,25 Meter über dem Rost ist die Stirnwand des Kilns mit einer horizontalen Reihe von Löchern *k* versehen, in welche Stopf-

Fig. 105.



büchsen mit beweglichen runden Stangen von Eisen *l* eingelegt sind. Diese können zum Auflockern der Kiese gebraucht werden; auch dienen sie beim Herausziehen der abgerösteten Kiese zur Unterstützung der darüber liegenden, und verhindern, daß dieselben zwischen jene Abbrände herabrutschen. Die mit einer Einsatzthür versehene Oeffnung *m* wird zur Beobachtung der Verbrennung und zur Einführung von Eisenstangen, wenn die Kiese aufgebrochen werden müssen, benutzt. Die größere ebenfalls mit einer Thür geschlossene Oeffnung *n* kann zu demselben Zwecke und auch zur Einsetzung von Töpfen, die mit Salpeter und Schwefelsäure gefüllt sind, in den Canal *C* dienen, wenn man die nöthige Salpetersäure aus diesen Materialien entwickeln will. Die Gase gehen zunächst durch den Canal *C* in den weiten Hauptcanal *D*, welcher auf den Freiberger Werken über 100 Meter lang ist, und in dem sie Flugstaub und eine bedeutende Menge von arseniger Säure absetzen, wenn die Erze, aus welchen sie dargestellt werden, arsenikhaltig sind. Dieser Hauptcanal, in den man eine beliebige Zahl von Kilns einmünden lassen kann, führt die Gase nach den Bleikammern. Der unter der Hüttensohle liegende Canal *E* hat den Zweck, die Feuchtigkeit von den Verbrennungsöfen abzuhalten.

In neuester Zeit ist diese Art von Kilns wesentlich durch eine Einrichtung verbessert worden, welche gestattet, die abgerösteten Kiese in den unter dem Rost befindlichen Raum fallen zu lassen. Zu diesem Zwecke gebraucht man vierkantige Roststangen, deren Querschnitt 4 bis 5 Centimeter ins Quadrat beträgt, und welche an beiden Enden einen kurzen cylindrischen Theil haben, der in Pfannenlager eingelegt ist, so daß sie sich um ihre Achse drehen lassen. Um die Drehung leicht

mittelst eines Schlüssels bewirken zu können, läßt man die Stäbe aus der Stirnwand des Ofens etwas hervorstehen. Der Zwischenraum zwischen je zwei Roststäben ist natürlich größer, wenn sie Seitenflächen als wenn sie Kanten einander zukehren. Deshalb werden die Kiese durch Drehung der Roststäbe von deren Kanten zerdrückt und zwischen denselben hindurch gepreßt. Bei dieser Einrichtung der Kilns giebt man dem Aschenfall eine bedeutende Tiefe, um eine häufige Ausleerung desselben zu vermeiden. Seine Oeffnung schließt man mit einer eisernen Platte, welche die nöthigen Löcher für die Luftzuführung hat. Diese Platte wird in die Mauerung eingesetzt und lutirt.

In mehreren französischen Fabriken sind nach Payen Kiesbrenner mit beweglichen Roststäben in Gebrauch, die sich von dem oben beschriebenen Kiln hauptsächlich dadurch unterscheiden, daß auf denselben eine Bleipfanne steht, unter welcher die heißen Gase hinwegziehen, und in welcher Schwefelsäure aus den Bleikammern bis zu 60° Bé. concentrirt wird. Bei dieser Einrichtung müssen die Kiese durch eine Seitenöffnung eingebracht werden. Ein solcher Brenner mit einer Rostfläche von 1,90 Meter Länge und 1,15 Meter Breite soll nach Payen von 3 zu 3 Stunden, also 8 mal täglich, mit je 50 Kilogramm Kies beschickt werden; man verbrennt also in demselben täglich 400 Kilogramm Kies.

In Chessy bei Lyon werden große Mengen von Kupferkies in Stücken, bei deren Verhüttung man Schwefelsäure gewinnt, in Oefen verbrannt, welche nach Mittheilungen von Payen folgende Einrichtung haben:

Ein solcher Ofen besteht nur aus einem hohlen Raum von 1,5 Meter Länge, 0,8 Meter Weite und 1 Meter Höhe, welcher durch eine starke Mauerung eingeschlossen ist. In einer der langen Seitenwände sind unten gleich weit von einander entfernt vier Oeffnungen von je 0,2 Meter Breite und 0,3 Meter Höhe angebracht, die mit Thüren aus Gußeisen geschlossen werden, welche mehrere, etwa 0,01 Meter weite, für die Einströmung der Luft bestimmte Löcher haben. An einer der kurzen Seitenwände befindet sich auch oben eine solche Oeffnung, welche zum Einbringen der Kiese dient, und die nach jeder Beschickung des Ofens vollständig geschlossen wird. In der Decke des Ofens ist ebenfalls eine Oeffnung angebracht, durch welche die Gase in den zu ihrer Abführung bestimmten Canal strömen. Dieser kann durch einen Schieber nach Bedürfniß gesperrt werden.

Zur Speisung je eines Bleikammersystems dienen die in 16 Oefen gewonnenen Gase, welche in einen gemeinschaftlichen, gemauerten, mit der ersten Bleikammer in Verbindung stehenden Canal geleitet werden, um den die Oefen symmetrisch gruppirt sind. Die Communication des Canals mit der Bleikammer ist durch ein gußeisernes Rohr hergestellt, welches aus mehreren Theilen besteht, von denen einer leicht herausgenommen werden kann. Diese Einrichtung macht es leicht, während der Anheizung der Oefen mit Holz die Verbrennungsproducte in die Atmosphäre abzuführen.

Um die Oefen in Betrieb zu setzen, bringt man zunächst in jeden derselben eine Partie zerschlagenes Erz in der Weise ein, daß die Oberflächen der Haufen schiefe Ebenen bilden, die von der Sohle der Oefen bei den Thüröffnungen nach

der gegenüberstehenden langen Seitenwand bis zur Höhe von 0,6 Meter ansteigen.

Nachdem dann durch Entfernung des beweglichen Eisenrohres die Communication zwischen der Bleikammer und den Oefen unterbrochen worden ist, macht man die letzteren mit Holzfeuer stark rothglühend. Darauf zieht man Brände und Asche rasch heraus, beschickt jeden Ofen mit 50 Kilogramm Kies und stellt die Verbindung mit der Bleikammer durch Einfügung des herausgenommenen Röhrenstückes wieder her. Nach Ablauf von 3 Stunden bringt man wieder 50 Kilogramm Erz ein, und wiederholt dies noch sechs Mal in derselben Weise, so daß jeder Ofen nach 24 Stunden mit 400 Kilogramm beschickt ist. Eine solche Menge Kies kann bei regelmäßigem Betrieb täglich abgeröstet werden. Nachdem auf diese Weise die Operation in Gang gebracht, und der Ofen gefüllt worden ist, beschickt man ihn ferner nur von je zwölf zu zwölf Stunden, indem man 200 Kilogramm abgerösteten Kies durch die Thüren herauszieht und denselben durch ein gleich großes Quantum frisches Erz ersetzt. Da die Gruben Kupferkiese von verschiedener Qualität liefern, so vermengt man die an Schwefel reicheren mit den ärmeren, um den Gang des Processes möglichst gleichmäßig zu erhalten. Es ist jedoch rathsam, in den ersten Tagen des Betriebs, so lange die Oefen noch nicht gehörig heiß geworden sind, nur schwefelreiche, leicht verbrennliche Kiese zu verwenden.

In den belgischen Schwefelsäurefabriken sind Kiesbrenner in Gebrauch, welche eine ähnliche Form wie die in Chessy haben, aber viel größer und mit Rosten versehen sind. Dieselben haben im Lichten 7 Meter Länge, 2 Meter Breite und 3,5 Meter Höhe. Der Rost, welcher aus einzelnen 0,03 Meter von einander entfernten Stäben besteht und 14 Quadratmeter Fläche hat, liegt 2 Meter über der Sohle, theilt also den Brenner in zwei Räume, nämlich in einen unteren von 2 Meter und einen oberen von fast 1,5 Meter Höhe. In den unteren Raum wird die nöthige Luft eingeführt; auch nimmt derselbe die gerösteten Kiese auf, die man zwischen den Roststäben, welche zu diesem Zwecke mit einem Haken zusammengeschoben oder etwas gehoben werden, herabfallen läßt. Um diese Arbeit zu verrichten, führt man den Haken durch die in einer der langen Seitenwände etwas höher als der Rost angebrachten Arbeitsöffnungen in den Brenner ein. Dabei entweicht eine erhebliche Menge von schwefliger Säure und belästigt die Arbeiter. Um diesen Uebelstand zu vermindern, bringt man noch besondere Oeffnungen zur Einführung des Hakens unter dem Rost an. Die Abbrände bleiben so lange bis sie nicht mehr glühen im unteren Raum liegen und werden dann durch eine Thür herausgezogen. In der Decke des Brenners befinden sich mehrere Oeffnungen, durch welche man die Kiese einschüttet, die dann mit eisernen Instrumenten in einer gleichmäßigen Schicht von 0,2 bis 0,3 Meter Höhe auf dem Rost ausgebreitet werden. Die Gase ziehen aus dem Brenner durch einen weiten Canal, in dem auch die nöthige Salpetersäure aus Salpeter und Schwefelsäure entwickelt werden kann, nach den Bleikammern ab. In einem solchen Brenner verbraucht man in je 24 Stunden 2000 bis 3000 Kilogramm Kies, die auf 4 bis 8 Beschickungen vertheilt werden.

Wir gehen nun zur Betrachtung der Ofeneinrichtungen über, welche für die

Verbrennung von pulverförmigen Schwefelmetallen geeignet sind. Da die Pulverform den Durchzug der nöthigen Luft durch dicke Schichten von solchem Material hindert, so wird dasselbe, um es zu verbrennen, in dünnen Schichten, über deren Oberfläche die Luft hinzieht, ausgebreitet. Dabei ist aber, im Verhältniß zur Erzmenge, der Verlust von Wärme so groß, daß die Verbrennung ohne Erhitzung von außen nicht unterhalten werden kann. Aus diesem Grunde mußten die pulverförmigen Kiese bis in die neueste Zeit ausschließlich in sogenannten Muffelöfen verbrannt werden, welche einen abgeschlossenen Röstraum haben, der durch eine besondere Feuerung von außen glühend erhalten wird. Solche Oefen dienten früher auch zur Verbrennung von Kupferkiesstufen, und dienen jetzt noch zur Röstung von Zinkblende. Man gebraucht sie außerdem zur Röstung anderer Erze, wenn sich die Beschaffenheit des Röstguts, welches diese Oefen liefern, besonders gut für die nachfolgenden Hüttenprocesse eignet. Dagegen werden sie zur Verbrennung von Schwefelkiespulver, aus welchem nur Schwefelsäure gewonnen werden soll, gar nicht mehr gebraucht, nachdem vor Kurzem andere Einrichtungen erfunden worden sind, in denen dieses Material ohne Wärmezuführung von außen benutzt werden kann. Die Muffelöfen dienen also überhaupt nicht mehr bei der Schwefelsäurefabrikation, wenn diese Säure das Hauptproduct bildet, sondern nur noch wenn dieselbe bei der Verhüttung von Erzen als Nebenproduct gewonnen werden soll. Die genaue Beschreibung dieser Oefen gehört demnach in die Hüttenkunde und wir müssen uns an dieser Stelle darauf beschränken, nur eine allgemeine Idee von denselben zu geben.

Auf verschiedenen deutschen Hütten ist der sogenannte Gefäßofen zur Röstung von pulverförmigen Erzen und von Stuferzen in Gebrauch. Derselbe hat zwei durch eine 0,15 Meter dicke Scheidewand getrennte Abtheilungen, in denen je vier Platten aus feuerfestem Thon von 2 Meter Länge, 0,5 Meter Breite und 0,1 Meter Dicke in einer Entfernung von 0,2 Meter über einander liegen. Jede der acht Abtheilungen des Röstraums, welche auf solche Weise gebildet sind, hat vorn eine gut verschließbare, aber mit Löchern zur Einführung der nöthigen Luft versehene Thür von 0,30 Meter Breite und 0,15 Meter Höhe zum Eintragen der Beschickung und hinten eine 0,10 Meter weite und ebenso hohe Oeffnung, durch welche die entwickelte schweflige Säure in einen verticalen Canal von 1 Meter Länge und 0,20 Meter Breite im Lichten gelangt, der mit den Bleikammern in Verbindung steht. In diesen Canal schiebt man auch die Töpfe ein, welche mit Salpeter und Schwefelsäure gefüllt sind, wenn man die nöthige Salpetersäure aus diesen Materialien entwickeln will. Der ganze Röstraum wird durch ein darunter befindliches Steinkohlenfeuer glühend gemacht. Die Flamme umspielt ihn in Canälen, vereinigt sich wieder über demselben und zieht dann nach einer Esse ab.

Die nachfolgenden Resultate zeigen recht auffallend wie groß die Vortheile sind, welche die Kilns gegen Gefäßöfen gewähren. Auf der Okerhütte am Harz wurden nämlich früher in Gefäßöfen schwefelkiesreiche Kupfererzstufen, welche man jetzt in Kilns verbrennt, geröstet. Dazu waren 8 Stunden Zeit nöthig und man besetzte nach Ablauf von 2 Stunden je 2 Abtheilungen des Röstraums, eine jede mit $\frac{1}{4}$ Scherben Erz, so daß also in 24 Stunden 6 Scherben von je 426 hannoverschen

Pfund verbraucht wurden. Dabei machte man nach Mittheilungen von Kerl ungefähr 16 Proc. Schwefel vom Gewicht der Erze nutzbar, während man jetzt aus Erzen von der gleichen Qualität bei der Röstung in Kilns 26,3 Proc. Schwefel als Schwefelsäure ohne Aufwand von Brennmaterial gewinnt.

In den belgischen Fabriken werden die pulverförmigen Kiese in Muffelöfen geröstet, die eine einzige Herdsohle von 10 Meter Länge und 2,5 Meter Breite haben. Dieselbe ist aus 0,08 Meter dicken Platten von feuerfestem Thon gebildet, welche von den Seitenmauern des Ofens und von mehreren 0,1 Meter breiten Unterstützungsmauern getragen und von unten geheizt werden. Zu diesem Zwecke sind an einer der langen Seiten des Ofens drei Feuerherde angebracht, von welchen sich die Flammen unter der ganzen Sohle des Röstraumes ausbreiten. Ein Gewölbe überdeckt diese Sohle dergestalt, daß der Röstraum an den Seitenwänden 0,40 Meter und in der Mitte 0,75 Meter hoch ist. An einem Ende des Ofens tritt aus dessen kurzer Seitenwand ein Canal hervor, durch welchen die Röstgase nach den Bleikammern abziehen. Nahe dabei befindet sich im Gewölbe eine dicht verschließbare Oeffnung, durch welche die Beschickung eingebracht wird, und am entgegengesetzten Ende ist in der Sohle des Röstraums eine zweite Oeffnung von 0,20 Meter ins Quadrat Weite, durch welche man die abgerösteten Kiese in einen darunter befindlichen Dämpfraum fallen läßt, der mit einer eisernen Thür geschlossen wird. Diese ist mit Löchern, durch welche die nöthige Luft zuströmt, versehen.

In einer der langen Seitenwände des Röstraums sind vier Arbeitsöffnungen angebracht, durch welche die Instrumente eingeführt werden, mit denen der Arbeiter das Röstgut vor jeder neuen Beschickung, um derselben Platz zu machen, nach dem Dämpfraum hin weiter schiebt.

In einem solchen Ofen können ungefähr 5000 Kilogramm Schwefelkies in 24 Stunden verbrannt werden, welche man in 6 bis 8 Portionen vertheilt einbringt und in einer Schicht von 0,08 bis 0,10 Meter Dicke auf der Sohle des Röstraums ausbreitet. Zum Herausziehen der fertig gerösteten Portion, zum Vorschieben der halb gerösteten und zum Einbringen und Ausbreiten der neuen Beschickung ist ungefähr eine Stunde Zeit nöthig. Außerdem wendet man das Erz jedesmal nach Ablauf einer halben Stunde um, wozu etwa 10 Minuten Zeit gebraucht werden. Bei diesen Arbeiten sind zwei Männer beschäftigt.

In den englischen Fabriken ist durch Spence für die Röstung pulverförmiger kupferhaltiger Kiese ein Muffelofen eingeführt worden, von dem die Figuren 106 u. 107 a. f. S. ein Bild geben. Die aus Platten von feuerfestem Thon bestehende Sohle *c*, welche 10 bis 15 Meter lang ist, wird von unten durch ein auf dem Rost *a* unterhaltenes Flammfeuer geheizt, während die Kiese auf derselben im Röstraum *d* als eine 0,05 bis 0,08 Meter dicke Schicht ausgebreitet sind. Die nöthige Luft strömt durch den Canal *f*, durch welchen auch das geröstete Erz herausgeschafft wird, in den Röstraum, und das gebildete Gasgemenge zieht durch den Canal *g* nach den Bleikammern. Die Beschickung wird durch die am weitesten vom Rost entfernte Arbeitsöffnung *e* eingebracht, nachdem zuvor das fertig geröstete Erz durch *f* entfernt und das übrige nach *f* zu vorgeschoben worden ist. Die zur Ausführung dieser Arbeit nöthigen Instrumente werden durch die

Arbeitsöffnungen e, e', e'' ... in den Röstraum eingeführt. Bei diesem Verfahren gelangt das Erz nach und nach, während es ärmer an Schwefel wird, an immer

Fig. 106.

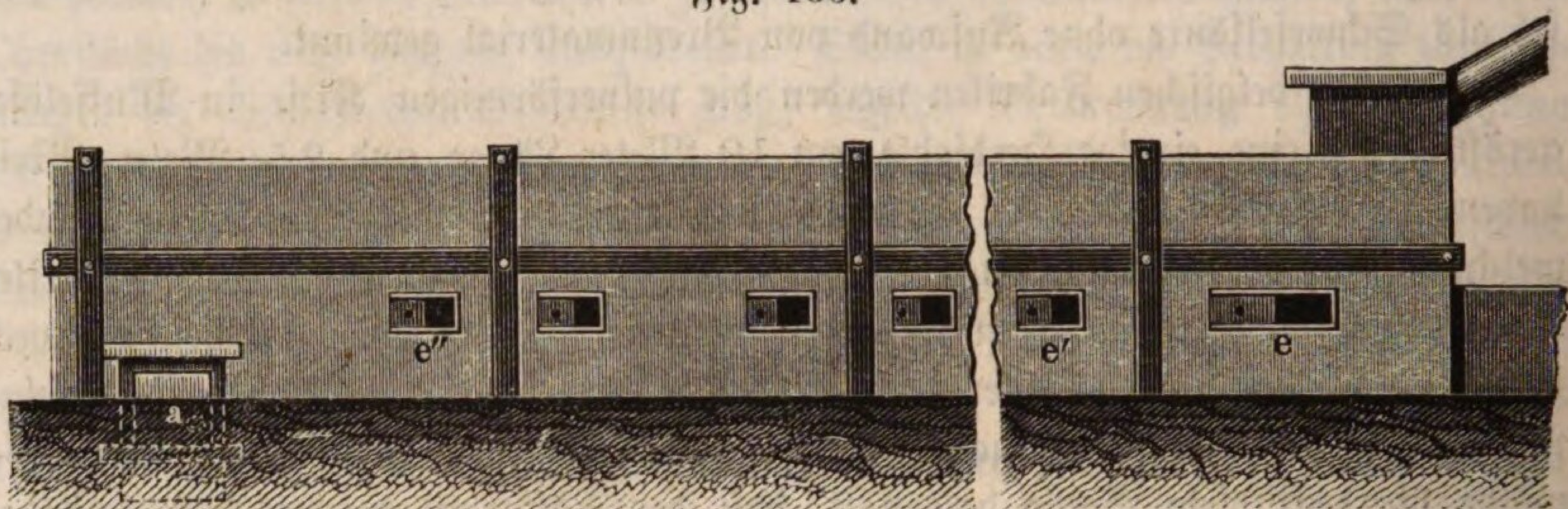
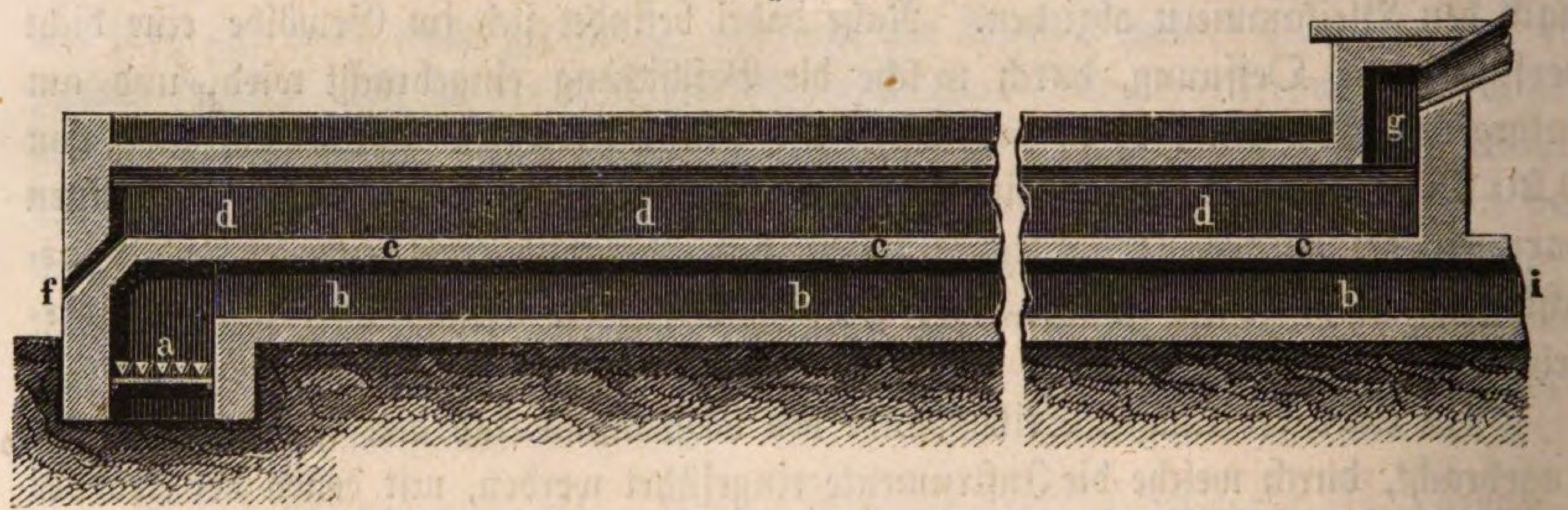


Fig. 107.



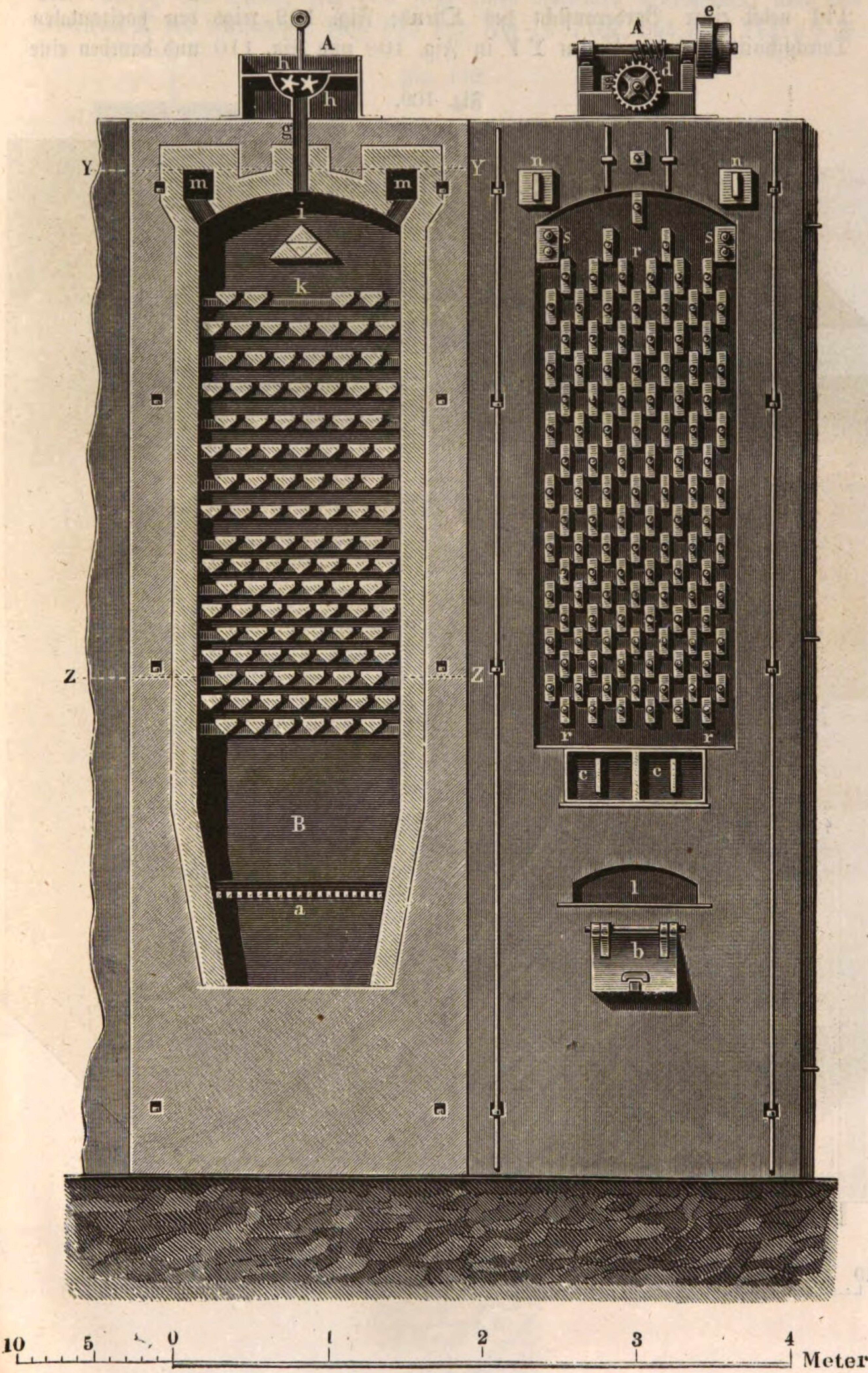
heißere Stellen des Ofens, an denen zugleich die Luft reicher an Sauerstoff ist. Dadurch wird die Verbrennung der letzten Theile von Schwefel, welche am schwersten vor sich geht, möglichst begünstigt, so daß bei sorgfältiger Arbeit angeblich kein Schwefel im Erz zurückbleiben soll.

Auf den Werken von Swansea in Wales sind solche Oefen von 10 Meter Länge in Gebrauch, welche man jedesmal nach Ablauf von 2 Stunden mit 500 Kilogramm kupferhaltigem Kies beschickt, die 12 Stunden lang im Ofen bleiben. Demnach werden täglich 6000 Kilogramm Erz in jedem Ofen geröstet.

Wir kommen nun zu den neusten Ofeneinrichtungen, welche bei der Röstung von pulverförmigen Kiesen, die zur Production von Schwefelsäure benutzt werden sollen, die Muffelöfen wahrscheinlich verdrängen werden. Dieser Erfolg ist durch zwei Kiesbrenner von ganz verschiedener Construction zu erwarten, nämlich durch den von Gerstenhöfer erfundenen sogenannten Schüttofen, in welchem eine vollkommene Berührung des Kiespulvers mit der Luft dadurch bewirkt wird, daß ersteres vertheilt im Ofenschacht langsam herabfällt, und durch einen von Olivier und Perret construirten Ofen, in welchem Kiese in Stufen und in Pulverform zugleich verbrannt werden, und die von ersteren entwickelte Hitze bei Röstung der letzteren dient.

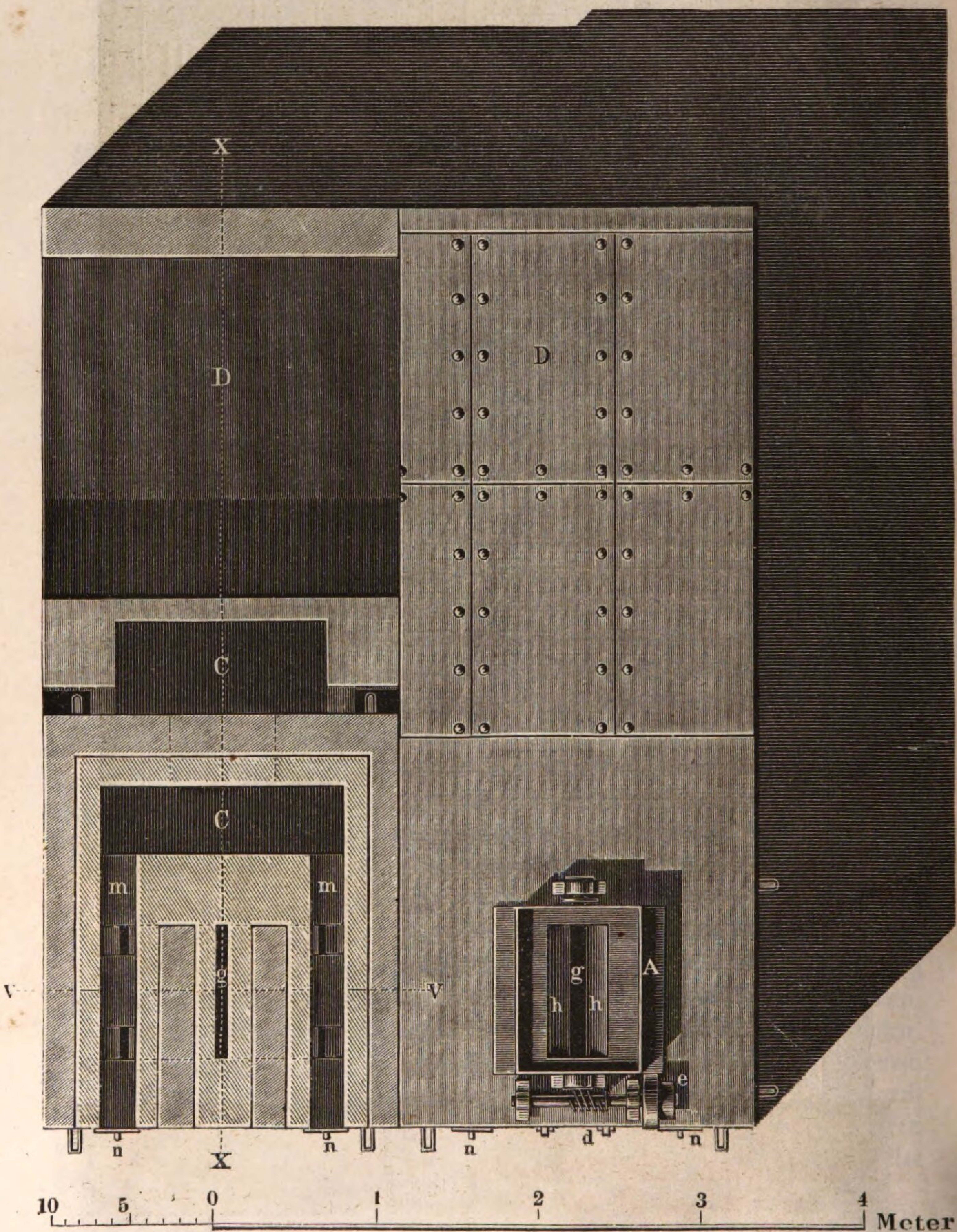
Die Figuren 108 bis 111 stellen einen Schüttofen mit den neuesten Verbesserungen im Maßstab von $^1/_{50}$ der wirklichen Größe dar. Fig. 108 giebt

Fig. 108.



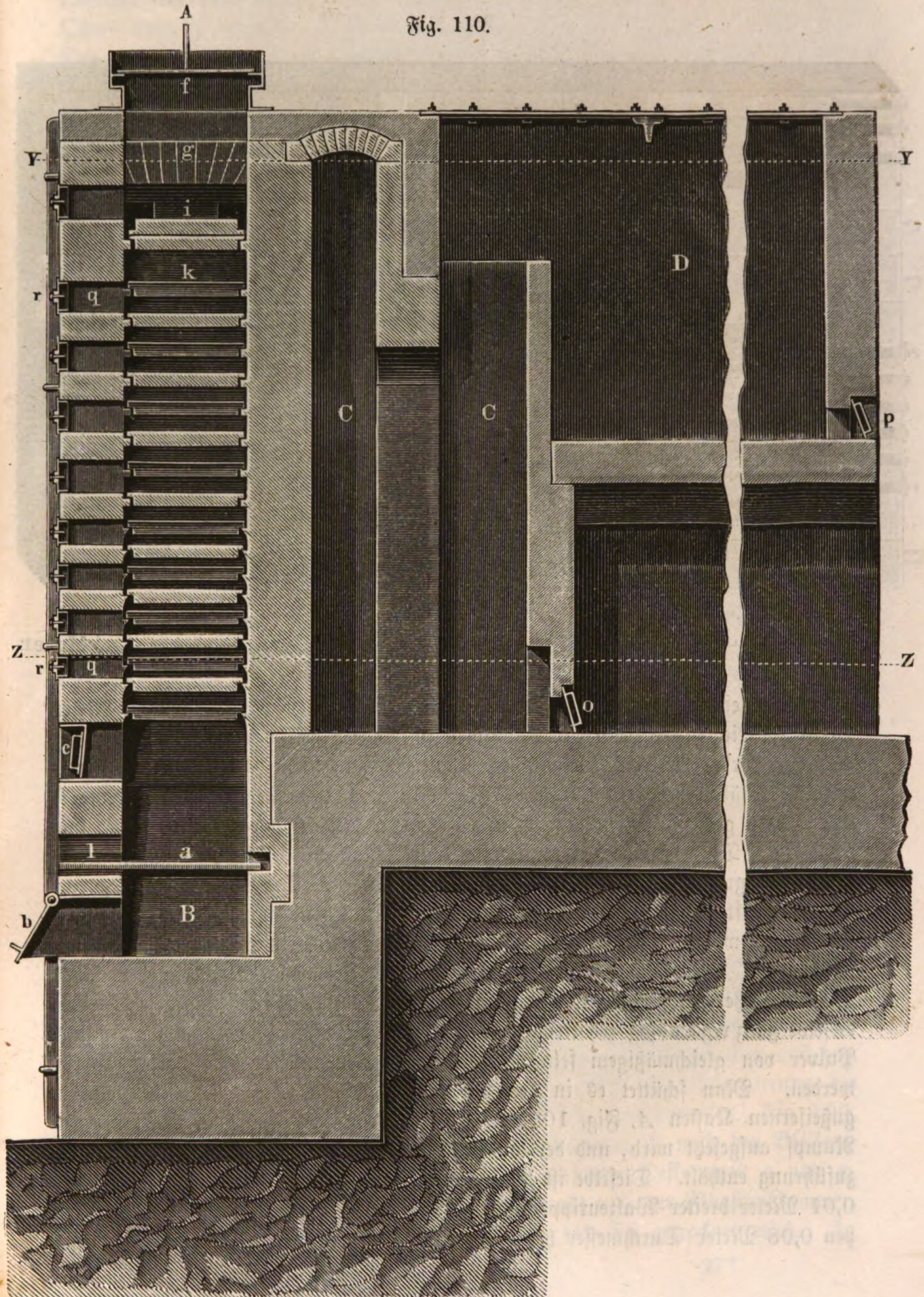
einen Verticaldurchschnitt nach den Linien *VV* der Grundrisse Fig. 109 und Fig. 111 nebst einer Vorderansicht des Ofens; Fig. 109 zeigt den horizontalen Durchschnitt nach den Linien *YY* in Fig. 108 und Fig. 110 und daneben eine

Fig. 109.



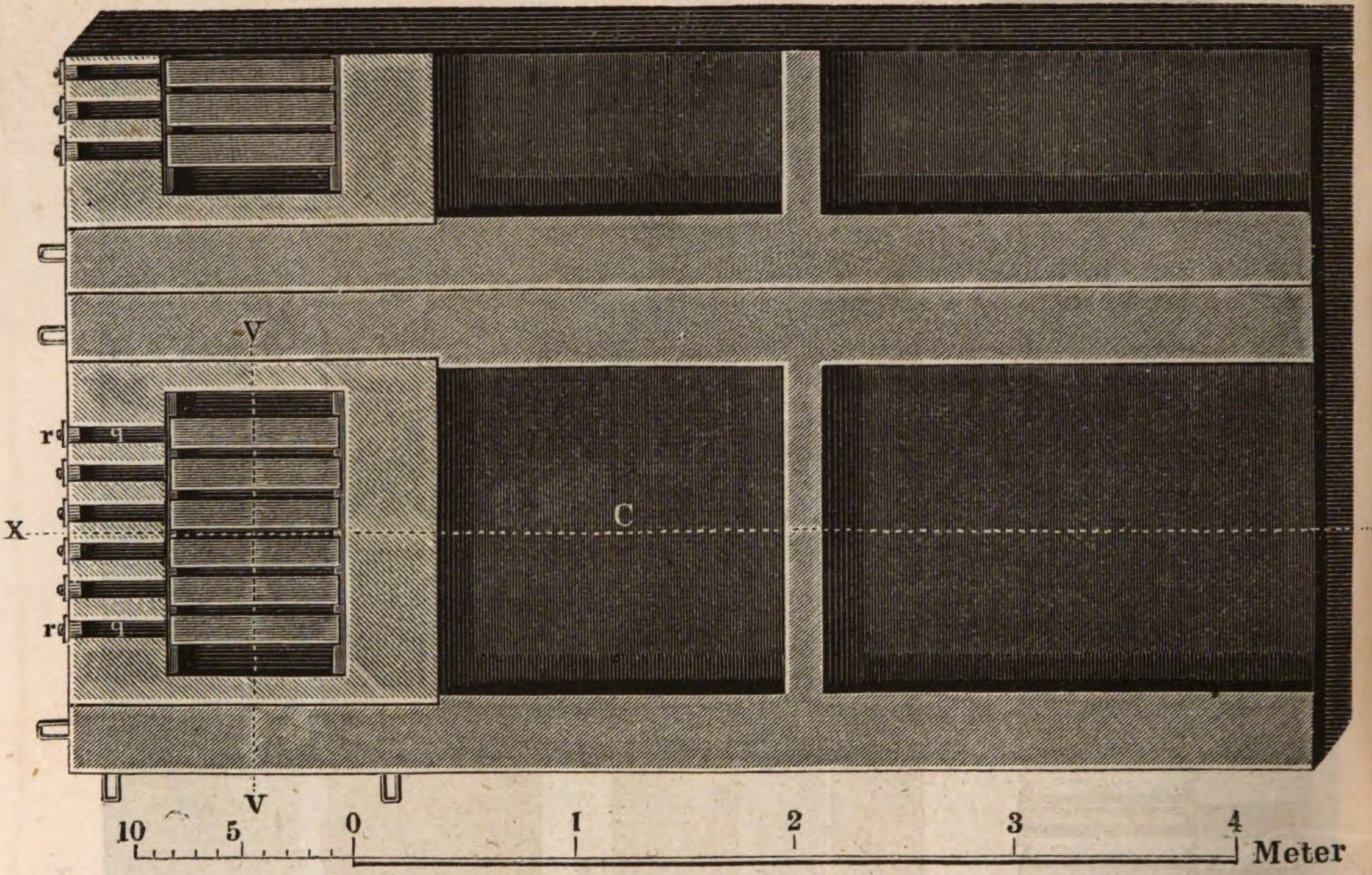
obere Ansicht des Ofens; Fig 110 stellt einen verticalen Durchschnitt nach den Linien *XX* der Grundrisse Fig. 109 und Fig 111. dar, und Fig. 111 a. f. S.

Fig. 110.



giebt einen horizontalen Durchschnitt nach den Linien *ZZ* in Fig. 108 und Fig. 110. Der innere Raum (Schacht) dieses Ofens, welcher mit feuerfesten Thon-

Fig. 111.

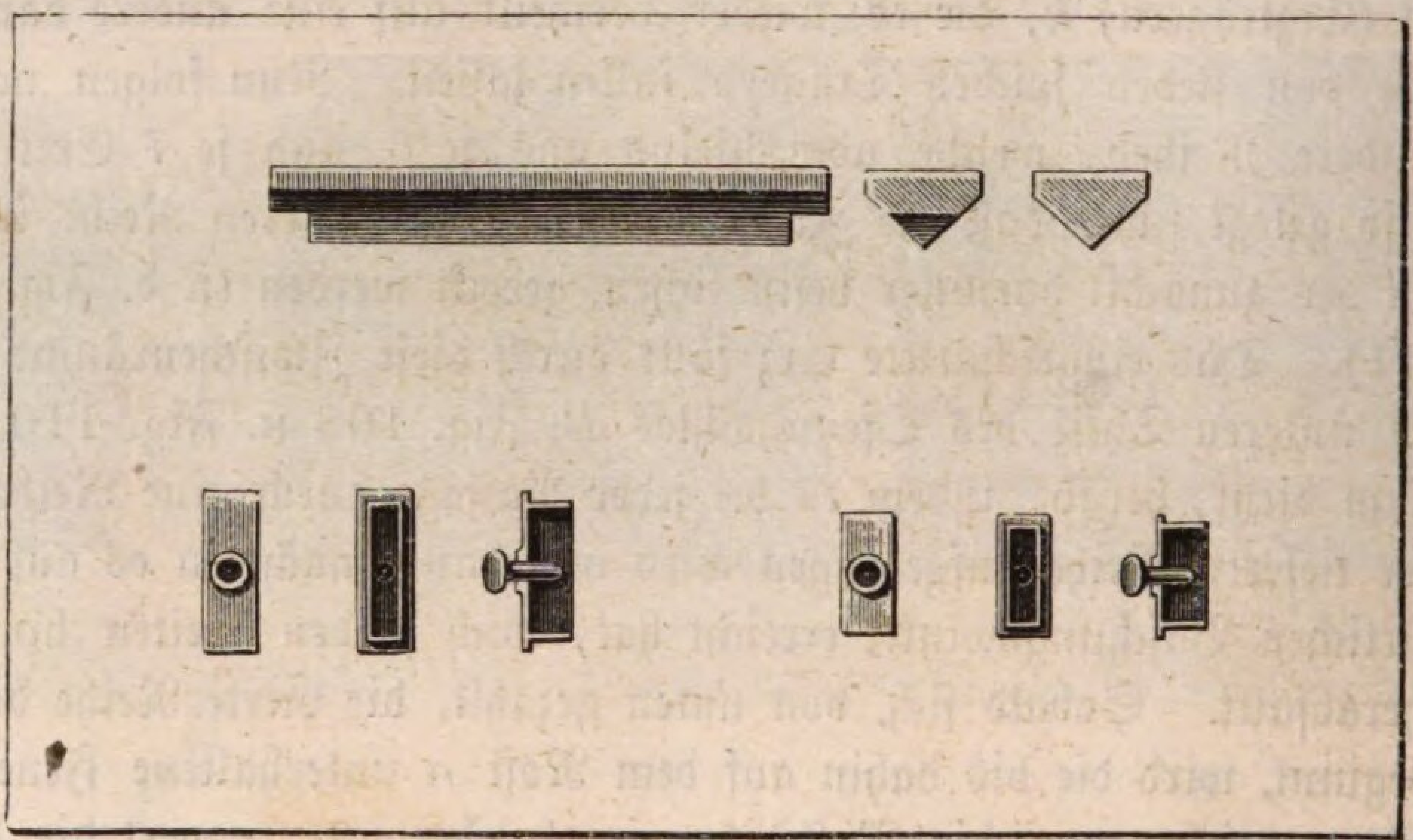


steinen ausgefüttert ist, hat 5,2 Meter Höhe, 1,3 Meter Länge und 0,8 Meter Breite im Lichten. Wenn ein Schüttofen in Betrieb gesetzt werden soll, so muß man ihn vorher bis zum Weißglühen erhitzen. Zu diesem Zwecke wird ein aus einzelnen Stäben bestehender Rost *a*, Fig. 108 u. 110, eingelegt, die Oeffnung *l*, welche dazu gedient hat, vermauert und dann auf dem Rost ein starkes Feuer unterhalten. Das nöthige Brennmaterial wirft man durch die Oeffnungen *c* ein, welche mit gußeisernen Thürplatten geschlossen werden. Die untere Thür *b* bleibt für den Luftzufluß offen. Die Verbindung des Ofens mit den Bleikammern sperrt man während der Anheizung und öffnet dagegen einen Seitencanal, durch welchen die Verbrennungsproducte in eine Esse strömen. Nachdem der Ofen Weißglühhitze erlangt hat, wird die Erzzuführung langsam in Gang gesetzt. Um dieselbe ganz regelmäßig erhalten zu können, muß das Erz als vollkommen trocknes Pulver von gleichmäßigem feinem Korn aufgegeben und deshalb vorher gesiebt werden. Man schüttet es in den auf der Plateforme des Ofens befindlichen gußeisernen Kasten *A*, Fig. 108, 109 u. 110, auf welchen noch ein hölzerner Rumpf aufgesetzt wird, und der die Schüttvorrichtung zur Regulirung der Erzzuführung enthält. Dieselbe ist mit zwei cannelirten Walzen versehen, welche, bei 0,01 Meter breiter Walzenrippe, im Walzenkörper 0,05 Meter und in den Rippen 0,08 Meter Durchmesser haben und mittelst des Getriebes *d* durch eine an

der Riemenscheibe *e* regelmäßig wirkende Kraft in entgegengesetzten Richtungen um ihre Achsen gedreht werden. Durch die Geschwindigkeit dieser Walzen, welche man anfangs nur einen Umgang in je 5 Minuten machen läßt, wobei das Füllen des Ofens etwa 7 Stunden erfordert, wird die Erzzuführung quantitativ geregelt. Der über den Walzen befindliche Deckel *f*, welcher in verschiedenen Entfernungen von denselben aufgehängt werden kann, schützt sie gegen den Druck der darüber liegenden Erzmasse. Die Walzen lassen das Erz, welches sie abnehmen, in den Schlitz *g*, Fig. 108, 109 u. 110, fallen, der durch das in dem Halbcylinder *h* über den Walzen liegende Erz abgesperrt ist, so daß keine Röstgase aus demselben entweichen können. Durch den Schlitz *g* fällt das Erz auf das aus feuerfestem Thon angefertigte Prisma *i*, Fig. 108 u. 110, und gelangt von diesem, nach beiden Seiten hin vertheilt, auf eine Reihe von vier feuerfesten prismatischen Thonstäben (Erzträgern) *k*, die es wieder vertheilt auf eine andere darunter liegende Reihe von sieben solchen Trägern fallen lassen. Nun folgen nach unten noch 15 andere Reihen, welche abwechselnd aus je 6 und je 7 Erzträgern bestehen und so gelegt sind, daß die Zwischenräume jeder oberen Reihe immer von den Stäben der zunächst darunter befindlichen gedeckt werden (s. d. Figuren 108, 110 u. 111). Das eingeschüttete Erz fällt durch diese Zwischenräume nach und nach in den unteren Theil des Ofenschachtes *B*, Fig. 108 u. Fig. 110, der als Sammelraum dient, herab, indem es bei jeder Passage durch eine Reihe von den Trägern der tieferen Reihe aufgefangen wird und dann, nachdem es auf denselben seinen natürlichen Böschungswinkel erreicht hat, nach beiden Seiten hin vertheilt, abermals herabfällt. Sobald sich, von unten gezählt, die vierte Reihe der Träger zu füllen beginnt, wird die bis dahin auf dem Rost *a* unterhaltene Feuerung eingestellt. Dann zieht man die Roststäbe einzeln heraus, mauert die dabei entstehenden Löcher zu, reinigt den unteren als Aschenfall benutzten Raum des Ofenschachtes und schließt denselben, bis auf diejenigen Oeffnungen, welche zur Zuführung der nöthigen Luft dienen. Man läßt dann die Röstgase noch eine kurze Zeit durch die Esse abziehen, schließt darauf die Verbindung des Ofens mit der Esse vollkommen, und stellt diejenige mit den Bleikammern wieder her. Früher wurde immer nur heiße Luft mittelst eines Ventilators zugeführt; jetzt arbeitet man bei der Röstung von Schwefelkies und Kupferkies mit kalter Luft, welche durch die im Ofen wirkende Zugkraft eingesaugt wird. Für einfache Schwefelmetalle, welche sehr schwer verbrennen, wie z. B. Zinkblende, ist indessen die Anwendung von heißer Luft vorzuziehen. Das herabfallende Erz kommt mit der im Ofen aufsteigenden Luft solchergestalt in innige Berührung, daß es mit zunehmender Oxydation und Entschwefelung immer sauerstoffreichere Luft findet, wodurch seine vollkommene Röstung sehr erleichtert wird. Die gebildete schweflige Säure, der überschüssige Sauerstoff und der Stickstoff der eingeführten Luft ziehen oben aus dem Ofen durch die Canäle *m*, Fig. 108 u. Fig 109, welche zur Erleichterung der Reinigung mit Einsatzthüren *n* versehen sind, in den Hauptcanal *C*, Fig. 109, 110 u. 111, und aus diesem durch die Flugstaubkammer *D* nach den Bleikammern ab. Die mit eisernen Vorsatzthüren verschlossenen Oeffnungen *o* und *p*, Fig. 110, dienen bei der Reinigung des Hauptcanals und der Flugstaubkammer. Letzere ist mit eisernen Platten bedeckt, auf denen das Erz getrocknet wird. In

der Vorderwand des Ofens befinden sich, den Zwischenräumen zwischen den Erzträgern entsprechend, die Oeffnungen *q*, Fig. 110 u. 111. Dieselben sind mit eisernen Büchsen *r*, Fig. 108, 110 u. 111, geschlossen, welche vorn ein rundes mit Thonpfropf versehenes Loch haben. Sie dienen zur Beobachtung der Röstung und zur Einführung eines eisernen Hakens, wenn die Zwischenräume zwischen den einzelnen Erzträgern aufgeräumt werden sollen, was etwa alle drei Stunden nöthig ist. Auch im obersten Theil des Ofens muß von Zeit zu Zeit der Flugstaub, welcher sich dort ansammelt, weggestoßen werden. Dies geschieht durch die Büchsen *s*, Fig. 108. Die Einrichtung der Büchsen und der Erzträger ist aus den in Fig. 112 gegebenen Skizzen ohne Weiteres ersichtlich.

Fig. 112.

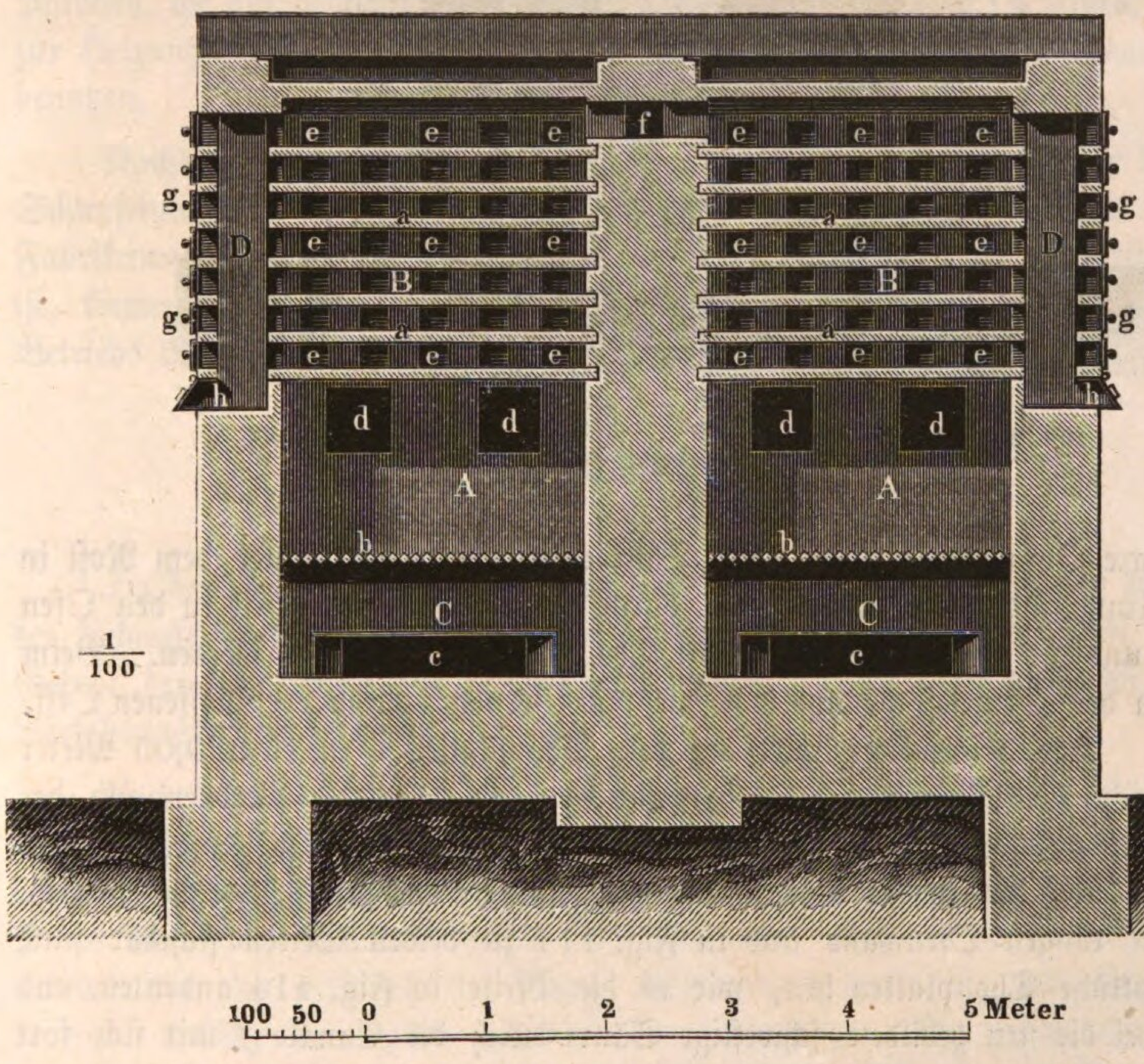


In einem solchen Schüttofen sollen täglich 5000 Kilogramm, nach anderen Angaben aber nur 2000 Kilogramm Kies geröstet werden. Bei diesem Quantum muß der Sammelraum *B* alle 6 Stunden einmal geleert werden. Um die dabei unvermeidliche Einströmung von Luft möglichst zu beschränken, wird das Kratzeisen durch einen kleinen verschließbaren Ausschnitt, welcher in der beweglichen Thür *b* angebracht ist, eingeschoben. Beim Betrieb des Schüttofens sind 4 Mann nöthig, die aber mehrere Oefen gleichzeitig bedienen können. Das Resultat der Röstung ist hauptsächlich von der Geschicklichkeit und Aufmerksamkeit des mit der Räumung zwischen den Erzträgern beauftragten Arbeiters abhängig. Bei normalem Gange der Röstung herrscht die höchste Temperatur, nämlich Weißglühhitze in der halben Höhe des Schachtes; weiter nach oben nimmt die Hitze bis zu schwacher Rothgluth ab, während die untersten Erzträger nicht mehr glühend sind. Wenn zu viel Luft einströmt verbreitet sich die Gluth noch weiter nach oben, bei zu wenig Luft sinkt sie dagegen abwärts und der Ofen geht im ersteren Falle zu heiß und im letzteren zu kalt. Bei zu heißem Gange wird entweder die Lufteinströmung vermindert oder die Erzzuführung durch Beschleunigung der Drehung der Schüttwalzen vermehrt. Wenn durch zu schnelle Verbrennung Sinterung eintritt, so muß man bis zur Abstellung des Fehlers dem rohen Erze geröstetes zusetzen.

Die höchst sinnreiche Erfindung Gerstenhöfer's wird wahrscheinlich für die Metallurgie von der größten Wichtigkeit werden, weil mit keiner anderen Ofeneinrichtung eine so gleichmäßige Röstung erzielt werden kann. Man hat indessen beim Betrieb der Schüttöfen mit bedeutenden Schwierigkeiten zu kämpfen, welche durch die großen Mengen von Flugstaub, die fortwährend alle Durchgangsöffnungen zu sperren drohen, und durch die geringe Haltbarkeit der Erzträger verursacht werden. Wegen des letzteren Umstandes soll es nöthig sein, Oefen, welche in Betrieb gesetzt werden, vor Beginn der Röstung drei Wochen lang dergestalt zu feuern, daß die Hitze nach und nach bis zu Weißgluth gesteigert wird. Diese Schwierigkeiten haben wahrscheinlich zur Folge, daß man für die Röstung von Schwefelkiesen, aus denen nur allein Schwefelsäure fabricirt werden soll, den von Olivier und Perret construirten Ofen, welchen wir jetzt beschreiben wollen, vorziehen wird.

Fig. 113 stellt einen verticalen Längendurchschnitt und Fig. 114 (a. f. S.)

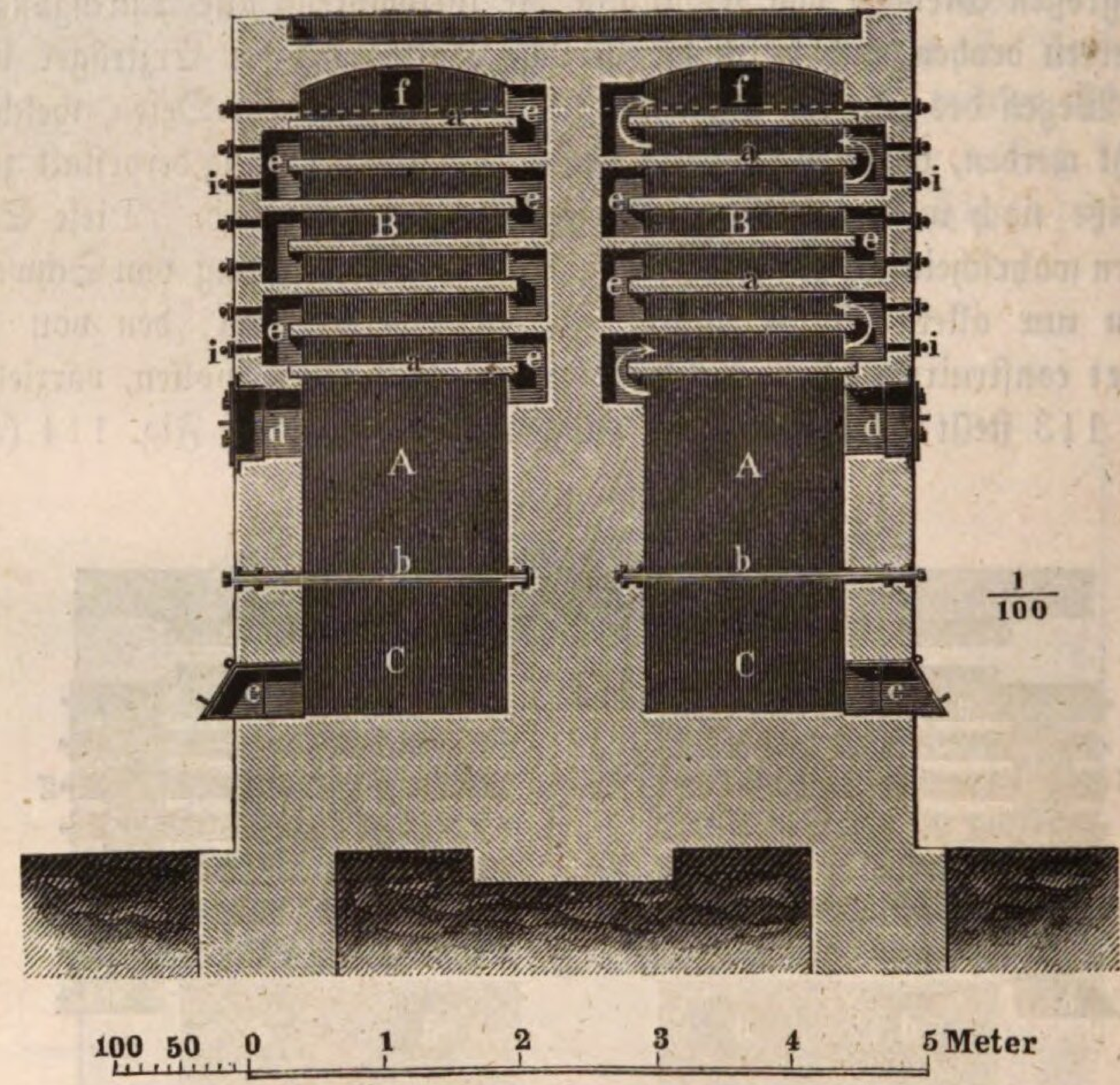
Fig. 113.



einen verticalen Querdurchschnitt solcher Oefen, von denen je vier dergestalt zusammengebaut werden, daß sie ein längliches Viereck bilden, im Maßstab von $^1/_{100}$ der wirklichen Größe dar. Im unteren Raum *A* werden die Stufkiese und im oberen durch die 0,08 bis 0,10 Meter dicken feuerfesten Thonplatten *a* in 7 Abtheilungen getheilten Raum *B* die pulverförmigen Kiese verbrannt. Der untere Raum *A* ist mit einem Rost *b* versehen, welcher aus einzelnen vierkantigen, um ihre Achse drehbaren Stäben besteht, zwischen denen man die gerösteten Kiese in

den Aschenfall *C* hindurchdrückt, wie es auf Seite 410 beschrieben wurde. Von Zeit zu Zeit entfernt man diese Abbrände durch die mit einer eisernen Thür dicht

Fig. 114.



verschließbare Oeffnung *c*. In dieser Thür oder besser näher unter dem Rost in der Mauerung sind Löcher angebracht, durch welche die nöthige Luft in den Ofen einströmt, und die nach Erforderniß mit Thonpfropfen geschlossen werden. Beim Einbringen der Stufkiese benutzt man die mit eisernen Thüren verschlossenen Oeffnungen *d*. Das Kiespulver wird auf den Thonplatten *a* in einer 0,05 Meter hohen Schicht gleichförmig ausgebreitet und von den durch die Verbrennung der Stufkiese im unteren Raum *A* gebildeten heißen Gasen glühend gemacht. Letztere ziehen durch die in der Ofenmauer ausgesparten Canäle *e*, welche in Fig. 113 in der langen Ofenwand und in Fig. 114 zu beiden Seiten sichtbar sind, über sämmtliche Thonplatten hin, wie es die Pfeile in Fig. 114 andeuten, und führen dabei die neu gebildete schweflige Säure durch die Canäle *f* mit sich fort nach den Bleikammern. Zur Beobachtung der Röstung des auf den Thonplatten liegenden Erzes dienen die mit Thonpfropfen geschlossenen kleinen Löcher *i*, Fig. 114. Die Beschickung für die Thonplatten wird durch die Oeffnungen *g*, Fig 113, welche mit eisernen Vorsatzthüren verschließbar sind, eingebracht und nach vollendeter Röstung in den vor den Thonplatten ihrer ganzen Breite nach liegenden Canal *D* gezogen. Derselbe muß während des Betriebs mit abgeröstetem Erz gefüllt bleiben, welches die zwischen den einzelnen Thonplatten befindlichen Räume vorn schließt und dadurch die Gase zwingt, den oben bezeichneten Weg durch die Oeff-

nungen *e* über sämmtliche Thonplatten zu nehmen. Wenn neue Beschickung auf die Thonplatten gebracht werden soll, so entleert man zunächst den Canal *D* durch die Thüröffnung *h*, schließt die letztere wieder und zieht dann das geröstete Erz von der untersten Thonplatte in den Canal *D*, dessen Dimensionen so bemessen sind, daß er dadurch gerade bis zum Niveau der Thonplatte angefüllt wird. Nun beschickt man die unterste Thonplatte mit neuem Kies, schließt die correspondirende Oeffnung *g* wieder und zieht dann das geröstete Erz von der zweiten Thonplatte in den Canal *D*, der dadurch gerade bis zum Niveau dieser Platte angefüllt wird. In derselben Weise fährt man fort, bis alle Platten mit neuem Erz bedeckt sind. In einem solchen Ofen sollen auf je 35 Theile Stufkiese 65 Theile Kiespulver oder Grubenklein geröstet werden können.

Da die aus dem Ofen abziehenden Gase eine so hohe Temperatur haben, daß sie vor der Einführung in die Bleikammern abgekühlt werden müssen, so kann man ihre überflüssige Wärme entweder zur Concentration von Schwefelsäure in Pfannen, die auf dem Ofen stehen, wie die Figuren 113 u. 114 zeigen, oder auch zur Heizung des Dampfkessels, welcher die Bleikammern mit Wasserdampf speist, benutzen.

Nachdem wir jetzt die gebräuchlichsten Constructionen der bei der Arbeit mit Schwefelmetallen dienenden Brenner betrachtet haben, die den einzigen Theil der Fabrikeinrichtungen bilden, welcher bei der Arbeit mit Schwefel wesentlich anders ist, können wir unmittelbar zur Besprechung der Leitung und der Resultate des Betriebs übergehen.

β. 2. *c*. Die Leitung des Betriebs.

Da der Schwefelgehalt des Materials die wesentliche Basis für den Betrieb der Schwefelsäurefabrikation bildet, so müssen die dazu dienenden Kiese auf diesen Gehalt, der sehr verschieden ist, untersucht werden. Dies kann durch die folgenden Verfahrungsarten geschehen:

Nach Pelouze mengt man 1 Gramm feingeriebenen Kies innig mit 5 Gramm Chlornatrium, 7 Gramm chlorsaurem Kali und 5 Gramm wasserfreiem kohlensaurem Natron, schmilzt das Gemenge und erhält es 10 Minuten lang rothglühend. Dabei wird der Schwefel durch das chlorsaure Kali in Schwefelsäure verwandelt, die eine entsprechende Menge Kohlensäure austreibt, und sich mit dem Natron, welches an letztere gebunden war, vereinigt. Die geschmolzene Masse wird in siedendem Wasser gelöst, und ihr Gehalt an kohlensaurem Natron alkalimetrisch bestimmt. Aus der Differenz zwischen der Menge von kohlensaurem Natron, welche vor der Schmelzung vorhanden war, und derjenigen, welche nach der Schmelzung gefunden wurde, ergiebt sich durch eine einfache Rechnung die derselben äquivalente Menge von Schwefel, welche im Kies enthalten war, bis auf $1^1/_2$ Proc. genau. Wenn der Kies Quarz oder Silicate enthält, so ist die Anwendung von siedendem Wasser zur Auflösung durchaus nöthig, weil die in diesem Falle entstehenden kieselsauren Alkalien in kaltem Wasser sich nicht vollständig

lösen und sich also der alkalimetrischen Bestimmung entziehen würden. Für Kiese, welche schwefelsaure alkalische Erden enthalten, die sich mit dem kohlensauren Natron zersetzen würden, ist das Verfahren unbrauchbar.

In den Freiberger Fabriken mengt man 1 Gramm feingeriebenen Kies mit 3 Gramm wasserfreiem kohlensaurem Natron und ebensoviel Salpeter. Dieses Gemenge bringt man in ein eisernes Schälchen, schmilzt es in einem rothglühenden Muffelofen zusammen, löst es in heißem Wasser auf und filtrirt die Lösung in ein Becherglas, in dem sich etwas Salzsäure befindet, welche die überschüssige Soda sättigt. Dann läßt man die Flüssigkeit, die sauer reagiren soll, kurze Zeit sieden und bestimmt die darin enthaltene Schwefelsäure, welche dem Schwefelgehalt des Kieses äquivalent ist, mit Chlorbaryumlösung, die man dergestalt titrirt hat, daß je 1 Cubikcentimeter derselben 2 Proc. Schwefel anzeigt.

Nach Knapp mengt man 1 Gramm äußerst fein geriebenen Kies mit 4 Gramm chlorsaurem Kali, und setzt Salpetersäure zu. Nachdem sich die Masse vollständig gelöst hat, verdünnt und filtrirt man die Lösung. Dieselbe enthält den Schwefel des Kieses als Schwefelsäure, welche mit titrirter Chlorbaryumlösung bestimmt wird.

Um den Gang der Fabrikation zu controliren muß man auch die Menge von Schwefel, welche in den gerösteten Kiesen (Abbränden) zurückbleibt, oftmals bestimmen. Dazu können die vorstehenden Verfahrungsarten angewendet werden, aber man muß die Dosis der Probe wegen ihres geringen Schwefelgehalts bedeutend vergrößern. Nach Pelouze nimmt man 5 Gramm gerösteten Kies, 5 Gramm kohlensaures Natron und 5 Gramm chlorsaures Kali zur Probe, ohne Chlornatrium, welches die Reaction bei großem Schwefelgehalt schwächen soll, zuzusetzen. Die gesammte Menge des in den Kiesen enthaltenen Schwefels wird selbst bei tadellosem Betrieb nicht nutzbar gemacht; es bleibt vielmehr immer ein Theil davon in den Abbränden zurück. Die Größe dieses Verlustes ist sehr verschieden und hängt von der natürlichen Beschaffenheit der Kiese, von der Einrichtung der Verbrennungsöfen und von der Art des Betriebs derselben ab. In dichten, festen Schwefelkiesen und in Kupferkiesen bleibt mehr Schwefel zurück, als in porösen, lockeren oder sandigen Schwefelkiesen aus der Braunkohlenformation. Bei ersteren dringt die Luft so schwer in das Innere ein, daß gegen Ende der Röstung die weitere Oxydation sehr langsam fortschreitet, und daß aus diesem Grunde ein Theil des Schwefels verloren gegeben werden muß. In gut eingerichteten Verbrennungsöfen kann man bei besonderer Sorgfalt den Schwefel bis auf ungefähr 2 Proc. vom Gewicht der Kiese austreiben; in der Regel bleiben aber mehr als 4 Proc. davon zurück. Wenn man Schwefelsäure als Nebenproduct bei der Röstung von Schwefelmetallen darstellt, welche später verhüttet werden sollen, so ist es in vielen Fällen wegen der nachfolgenden Processe nöthig, einen sehr großen, oft mehr als die Hälfte betragenden Theil des Schwefels im Röstgut zu lassen.

Wegen der vorstehenden veränderlichen Verhältnisse ist es zur Gewinnung einer sicheren Basis zweckmäßig, bei den theoretischen Berechnungen und Betrachtungen, welche wir in Beziehung auf die Leitung und die Resultate des Betriebs anzustellen haben, ein Material von normaler Zusammensetzung mit der Annahme zu Grunde zu legen, daß dessen gesammter Schwefelgehalt als schweflige Säure

in die Bleikammern gelangt. Wir wählen dazu das Eisenbisulfuret ($Fe S_2$) oder den reinen Schwefelkies, weil dieses Mineral jetzt das Hauptmaterial für die Schwefelsäurefabrikation bildet. Um die praktischen Erfordernisse und Resultate des Betriebs mit den theoretischen oder auch unter einander zu vergleichen, sind dieselben auf diejenige Menge von Schwefel zu beziehen, welche als schweflige Säure in die Bleikammern gelangt. Als solchen müssen wir den im Material enthaltenen Schwefel nach Abzug des in den Abbränden zurückbleibenden gelten lassen, obwohl dieses streng genommen nicht ganz richtig ist, weil bei der Verbrennung von Kiesen eine geringe, veränderliche Menge von wasserfreier Schwefelsäure gebildet wird, und mit den Gasen in die Bleikammern gelangt. Wahrscheinlich entsteht diese Schwefelsäure, die man als weiße Dämpfe wahrnehmen kann, durch Zersetzung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welches sich bildet, bevor die Kiese in dem heißesten Theil des Ofens angekommen sind.

Bei der Verbrennung von Kiesen werden nebst dem Schwefel auch die Metalle, an welche derselbe gebunden ist, oxydirt, und mit dem dazu nöthigen Sauerstoff der Luft strömt der zugehörige Stickstoff in den Brenner ein. Diese Verhältnisse üben einen großen Einfluß auf den Proceß aus. Wir werden jetzt ihre Wirkungen auf die wesentlichen Momente, welche bei der Leitung des Betriebs in Betracht kommen, in derselben Reihenfolge besprechen, welche wir bei der Abhandlung der Schwefelsäuregewinnung aus Schwefel eingehalten haben.

Die Temperatur.

Durch die Oxydation der in den Kiesen enthaltenen Metalle wird eine so bedeutende Menge von Wärme frei, daß die Gase viel heißer als bei der Arbeit mit Schwefel aus den Brennern abziehen, indem ihre Temperatur auf mehr als 200° C. steigen kann. Während dieselben, wie wir früher gesehen haben, bei dem Betrieb mit Schwefel in der Regel vor Abkühlung geschützt werden müssen, halten es im Gegentheil bei der Anwendung von Kiesen viele Fabrikanten für nöthig, die Temperatur der Gase vor deren Einführung in die Bleikammern zu erniedrigen. Dies geschieht dann gewöhnlich, indem man die Gase durch ein etwa 0,6 Meter weites und 10 Meter hohes senkrechtes Bleirohr leitet, welches mit einem Mantel von Blei umgeben ist, in den fortwährend kaltes Wasser unten einströmt, dann aufsteigt und erwärmt oben wieder abfließt.

In den Freiberger Fabriken, in welchen arsenikhaltige Erze verarbeitet werden, gebraucht man die vorstehende Einrichtung nicht, leitet aber die Gase durch gemauerte Canäle von mehr als 100 Meter Länge, in denen sie sich abkühlen und eine bedeutende Menge ihrer arsenigen Säure absetzen.

Der Zug und die Einführung der Luft.

Auf den Zug üben die bei der Arbeit mit Kiesen eintretenden Verhältnisse keinen solchen Einfluß aus, durch welchen das bei der Besprechung des Betriebs mit Schwefel darüber Gesagte alterirt werden könnte, aber das Verhältniß der

nöthigen Luftmenge zu der Schwefelmenge, welche zur Benutzung kommt, verändert sich sehr. Wir werden jetzt dieses Verhältniß für das Eisenbisulfuret oder den reinen Schwefelkies berechnen. Dieser Körper besteht aus:

1 Aeq. Eisen	. . . .	$Fe = 28$ und
2 „ Schwefel	. . . . . .	$S_2 = 32$
1 Aeq. zweifach Schwefeleisen	.	$FeS_2 = 60.$

Er enthält also in 100 Theilen:

$46^2/_3$ Theile Eisen und
$53^1/_3$ „ Schwefel.

Wenn auch bei der Verbrennung von dichtem Schwefelkies nicht immer alles Eisen bis zu Eisenoxyd (Fe_2O_3) oxydirt wird, indem sich zuweilen etwas Magneteisen (FeO, Fe_2O_3) bildet, so müssen wir doch in der Rechnung die vollständige Verwandlung des Eisens in Eisenoxyd als das normale Verhältniß voraussetzen, welches zu erstreben ist, um den Schwefel soviel als möglich zu benutzen. Demnach erfordern 2 Aeq. oder 120 Theile Eisenbisulfuret: 3 Aeq. oder 24 Theile Sauerstoff zur Oxydation des Eisens und weitere 8 Aeq. oder 64 Theile Sauerstoff zur Verwandlung ihrer 4 Aeq. oder 64 Theile Schwefel in schweflige Säure. Im Ganzen sind also 11 Aeq. oder 88 Theile Sauerstoff zur Verbrennung nöthig. Außerdem müssen noch 4 Aeq. oder 32 Theile Sauerstoff zur Verwandlung der gebildeten 4 Aeq. oder 128 Theile schweflige Säure in Schwefelsäure zugeführt werden. Aus Vorstehendem berechnet sich:

1. daß auf je 1000 Theile Eisenbisulfuret

	200	Theile Sauerstoff zur Oxydation des Eisens,
	$533^1/_3$	„ „ „ Bildung der schwefligen Säure und
	$266^2/_3$	„ „ „ Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure,
zusammen	1000	Theile Sauerstoff nöthig sind, und

2. daß auf je 1000 Theile Schwefel, welche in Form von Eisenbisulfuret verbraucht werden,

	375	Theile Sauerstoff zur Oxydation des Eisens,
	1000	„ „ „ Bildung der schwefligen Säure und
	500	„ „ „ Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure,
zusammen	1875	Theile Sauerstoff zugeführt werden müssen.

Da nun 1 Liter Sauerstoff bei 0° Temperatur und 760 Millimeter Quecksilberdruck 1,4298 Gramm wiegt, so bilden bei dieser Temperatur und Spannung

375 Grm. Sauerst.	262,3 Lit.,	die in der Luft mit	986,7	Lit. Stickst.	gemengt sind
1000 „ „	699,4 „	„ „ „ „ „	2631,1	„ „	„ „
500 „ „	349,7 „	„ „ „ „ „	1315,5	„ „	„ „
1875 Grm. Sauerst.	1311,4 Lit.,	die in der Luft mit	4933,3	Lit. Stickst.	gemengt sind.

Demgemäß müssen nach der Theorie für je 1000 Gramm Schwefel, welche man in Form von Eisenbisulfuret verbraucht, $1311,4 + 4933,3 = 6244,7$ Liter Luft von 0° Temperatur und 760 Millimeter Quecksilberdruck zugeführt werden.

Nun ist aber ein Ueberschuß von Sauerstoff anzuwenden, welcher nach der Meinung geschickter Schwefelsäurefabrikanten erheblich größer, als bei der Arbeit mit Schwefel sein, und 6,4 Volumtheile auf je 93,6 Volumtheile des aus den Bleikammern abziehenden Stickstoffs, oder 6,4 Volumprocente vom Gemenge beider Gase in trocknem Zustande betragen soll. Bezeichnen wir nun das unbekannte Volum des überschüssigen Sauerstoffs, welcher auf je 1000 Gramm Schwefel, der in Form von Eisenbisulfuret verbraucht wird, einzuführen ist, mit x Liter, so beträgt das Volum des Stickstoffs, von welchem er begleitet ist, $\frac{79}{21}x$ Liter. Beide Gasmengen und die 4933,3 Liter Stickstoff, welche mit dem für die Verbrennung und Schwefelsäurebildung nöthigen Sauerstoff eingeführt werden, bilden zusammen das austretende Gasgemenge, dessen Volum also

$$4933,3 + x + \frac{79}{21}x = 4933,3 + \frac{100}{21}x$$

beträgt.

x soll aber $\frac{6,4}{100}$ dieses Volums betragen.

Wir haben also die Gleichung:

$$x = \frac{6,4}{100}\left(4933,3 + \frac{100}{21}x\right).$$

Daraus folgt:

$$x = 454,1.$$

Es sind demnach auf je 1000 Gramm oder 1 Kilogramm Schwefel, welche in Form von Eisenbisulfuret verbrannt werden, außer den oben nach der Theorie berechneten 6244,7 Litern Luft noch als Ueberschuß 454,1 Liter Sauerstoff nebst den zugehörigen

$$\frac{454,1.79}{21} = 1708,4 \text{ Stickstoff},$$

d. i. 2162,5 Liter Luft, also im Ganzen 8407,2 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 Millimeter Quecksilberdruck einzuführen.

Nun fanden wir auf Seite 359, daß für je 1 Kilogramm freien Schwefels, welches verbrannt wird, 6199 Liter Luft von 0° Temperatur und 760 Millimeter Quecksilberdruck nöthig sind. Demnach erfordert eine gewisse Menge Schwefel, wenn sie in Form von Eisenbisulfuret verbrannt wird,

$$\frac{8407,2}{6199} = 1,356 \text{ mal}$$

so viel Luft als wenn man sie in freiem Zustande verbraucht.

Das vorstehende Verhältniß ändert sich für die Gasmengen, welche in die

Bleikammern eintreten. Denn bei der Verbrennung von Eisenbisulfuret bleibt ein Theil des Sauerstoffs mit dem Eisen zurück, während bei der Verbrennung von Schwefel die gesammte Luftmenge in die Bleikammern gelangt und bei gleicher Temperatur und Spannung ihr Volum beibehält, weil Sauerstoff bei seiner Verbindung mit Schwefel zu schwefliger Säure sein Volum nicht ändert.

Die auf Seite 427 gefundenen 8407,2 Liter Luft, welche für je 100 Gramm in Form von Eisenbisulfuret benutzten Schwefels in den Brenner einströmen, liefern folgende, auf 0° Temperatur und 760 Millimeter Quecksilberdruck berechnete Gasmengen in die Bleikammern, nämlich:

	699,4	Liter	schweflige Säure, welche aus dem gleichen Volum Sauerstoff entstanden sind,
	349,7	„	Sauerstoff, welche zur Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure nöthig sind, und
	454,1	„	Sauerstoff als Ueberschuß, ferner
	4933,3	„	Stickstoff, welche mit dem nach der Theorie nöthigen Sauerstoff einströmen und
	1708,4	„	Stickstoff, welche mit dem überschüssigen Sauerstoff einströmen,
zusammen	8144,9	Liter, welche	699,4 Liter schweflige Säure,

349,7 + 454,1 = 803,8 „ Sauerstoff und
4933,3 + 1708,4 = 6641,7 „ Stickstoff enthalten.

Hiernach besteht ein Volumtheil des normalen Gasgemenges, welches in die Bleikammern einströmen soll, aus:

0,0859	Volumtheilen	schweflige Säure
0,0987	„	Sauerstoff
0,8154	„	Stickstoff
1,0000		

In vielen Fabriken beträgt die schweflige Säure erheblich weniger als 8,59 und sinkt sogar unter 6 Volumprocente des Gasgemenges herab. Es versteht sich von selbst, daß sich dann die Production für einen bestimmten Kammerraum entsprechend vermindert, wenn man die Schwefelsäurebildung nicht durch vermehrten Verbrauch von Salpetersäure beschleunigt.

Nach den auf Seite 354 mitgetheilten Gewichten der einzelnen Gase ergiebt sich für 1 Liter des vorstehenden Gemenges derselben bei 0° Temperatur und 760 Millimeter Quecksilberdruck das Gewicht von

$$0{,}0859 \,.\, 2{,}8731 + 0{,}0987 \,.\, 1{,}4298 + 0{,}8154 \,.\, 1{,}2562 = 1{,}4122 \text{ Gramm;}$$

dagegen wiegt 1 Liter des Gasgemenges, welches bei der Verbrennung von freiem Schwefel in die Bleikammern geht, nach unserer auf Seite 356 mitgetheilten Berechnung 1,4547 Gramm. Das bei der Verbrennung von Eisenbisulfuret gewonnene Gasgemenge ist also unter gleichen Verhältnissen bedeutend leichter und giebt folglich eine stärkere Zugkraft als das bei Anwendung von freiem Schwefel gewonnene.

Da für je 1000 Gramm Schwefel, welcher in Form von Eisenbisulfuret benutzt wird, 8144,9 Liter, und für 1000 Gramm Schwefel, welcher in freiem Zustande verbrannt wird, nur 6199 Liter Gas, auf 0° Temperatur und 760 Millimeter Quecksilberdruck berechnet, in die Bleikammern gelangen, so liefert eine gewisse Menge Schwefel, wenn sie als Eisenbisulfuret verwendet wird,

$$\frac{8144,9}{6199} = 1,314 \text{ mal}$$

so viel Gas, als wenn man sie in freiem Zustand verbraucht. Die Kenntniß dieses Verhältnisses genügt in einigen Fällen zur Vergleichung der Resultate beider Betriebsverfahren und es ist deshalb nicht nöthig, alle Berechnungen, welche bei der Besprechung der Arbeit mit Schwefel gegeben wurden, auch für Eisenbisulfuret auszuführen.

Der Wasserdampf.

Dasjenige, was wir bei der Besprechung des Betriebs mit Schwefel in Beziehung auf den Wasserdampf gesagt haben, gilt im Allgemeinen auch hier. Die Vertheilung des Dampfes darf aber in anderer Weise ausgeführt werden, weil das Gasvolum, welches für eine gewisse Menge Schwefel in Form von Eisenbisulfuret den Bleikammern geliefert wird, 1,314 mal so groß ist als dasjenige, welches bei der Benutzung dieser Menge von Schwefel in freiem Zustande eingeführt wird, und weil bei gleicher Temperatur und Spannung die Wassermenge, welche sich als Dampf im Gase erhalten kann, in geradem Verhältniß zum Volum des letzteren steht. Hiernach kann sich beim Betrieb mit Eisenbisulfuret auf eine gleich große Schwefelmenge eine 1,314 mal so große Menge von Wasser dampfförmig im Gasgemenge erhalten, als beim Betrieb mit freiem Schwefel. Da nun im letzteren Falle nach der auf Seite 363 gegebenen Berechnung 30,5 Proc. des nöthigen Wassers als Dampf im Gasgemenge bestehen können, so stellt sich beim Betrieb mit Eisenbisulfuret diese Menge auf 30,5 . 1,314 = 40,08 Proc. und man kann also anfangs zugleich mit den Gasen eine diesem Verhältniß entsprechende größere Menge von Dampf in die Bleikammer leiten. Eine bestimmte Vorschrift läßt sich aber aus demselben Grunde, welcher bereits auf Seite 363 mitgetheilt wurde, dafür nicht geben.

Der Weg durch die Bleikammern, welcher den Gasen angewiesen ist.

Da die bei Benutzung von Eisenbisulfuret erhaltenen Gase, wie wir auf Seite 428 gefunden haben, wegen ihres geringeren Gehalts an schwefliger Säure unter gleichen Verhältnissen beim Einströmen in die Bleikammern leichter sind, während sie beim Abziehen aus denselben wegen ihres etwas größeren Sauerstoffgehalts ein wenig schwerer sein müssen, als die bei der Verbrennung von freiem Schwefel gewonnenen, so ist vorauszusehen, daß die Differenz der Dichtigkeit zwischen dem in die Bleikammern eintretenden und dem daraus abziehenden, schwereren

Gasgemenge unter übrigens gleichen Umständen bei der Arbeit mit Eisenbisulfuret noch größer sein muß, als bei der Arbeit mit Schwefel. Dennoch lassen wir, um es augenscheinlich zu machen, die Berechnung dieses Verhältnisses folgen.

Auf Seite 368 wurde bereits gefunden, daß 1 Liter Gas von 0° Temperatur und 760 Millimeter Quecksilberdruck, bei unverändertem Druck und bei der Temperatur von 50° C., welche das Gasgemenge in der ersten Bleikammer bei der Eintrittsstelle haben soll, nach der Sättigung mit Wasserdampf 1,346 Liter bildet, die so viel wiegen, als 1 Liter des trocknen Gasgemenges von 0° Temperatur und 760 Millimeter Quecksilberdruck mit Hinzurechnung des Gewichts der in ihnen vertheilten 1,346 Liter Wasserdampf von 92 Millimeter Spannung. Das Gewicht dieser Dampfmenge beträgt aber nach der a. a. O. gegebenen Berechnung 0,1108 Gramm, und 1 Liter des trocknen Gasgemenges von 0° Temperatur und 760 Millimeter Druck wiegt nach der auf Seite 428 gegebenen Berechnung 1,4122 Gramm. Folglich wiegen 1,346 Liter des mit Wasserdampf gesättigten Gasgemenges, welches sich anfangs in den Bleikammern befindet,

$$0{,}1108 + 1{,}4122 = 1{,}5230 \text{ Gramm},$$

oder 1 Liter dieses Gasgemenges wiegt 1,1315 Gramm.

1 Liter des aus den Bleikammern abziehenden Gasgemenges soll aber nach den Mittheilungen auf Seite 427 in trocknem Zustande 0,064 Liter Sauerstoff und 0,936 Liter Stickstoff in je 1 Liter enthalten, und wiegt folglich bei 0° Temperatur und 760 Millimeter Quecksilberdruck

$$0{,}064 \,.\, 1{,}4298 + 0{,}936 \,.\, 1{,}2562 = 1{,}2673 \text{ Gramm}.$$

Unter der Voraussetzung, daß dieses Gasgemenge bei 760 Millimeter Druck aber bei der Temperatur von 20° C. mit Wasserdampf gesättigt ausströmt, bildet 1 Liter desselben, wie bereits auf Seite 369 gefunden wurde, 1,098 Liter. Da nun 1,098 Liter Wasserdampf von 20° C., dessen Spannung 17,391 Millimeter beträgt, nach der auf Seite 369 mitgeheilten Berechnung 0,0188 Gramm wiegen, so beträgt das Gesammtgewicht von 1,098 Liter des austretenden Gasgemenges

$$1{,}2673 + 0{,}0188 = 1{,}2861 \text{ Gramm}.$$

Für 1 Liter desselben ergiebt sich hieraus das Gewicht von

$$\frac{1{,}2861}{1{,}098} = 1{,}1713 \text{ Gramm}.$$

Wir fanden aber oben das Gewicht von 1 Liter des mit Dampf gesättigten Gasgemenges bei der Eintrittsstelle in den Bleikammern 1,1315 Gramm, und sehen also, daß auch bei der Benutzung von Eisenbisulfuret die Gase während ihres Durchgangs durch die Bleikammern, unter der Voraussetzung, daß sie mit der Temperatur von mindestens 50° C. eintreten, schwerer werden, und daß folglich dabei dasselbe gilt, was wir über den Weg, welcher den Gasen anzuweisen ist, bei der Besprechung der Arbeit mit freiem Schwefel gesagt haben.

In den Schwefelsäurefabriken zu Freiberg, welche mit Kiesen betrieben werden, ist man aber nach gefälligen Mittheilungen des Herrn Moritz Gerstenhöfer zu dem entgegengesetzten Schlusse gelangt, und hat in der Meinung, daß die Gase während ihres Durchgangs durch die Bleikammern nicht schwerer, sondern leichter

werden, neue Fabrikanlagen in solcher Weise construirt, daß die Gase unten in die Bleikammern einströmen und oben ausströmen. Dies erklärt sich vermuthlich dadurch, daß in Freiberg die Gase, wie wir schon früher erwähnt haben, bevor sie in die Bleikammern gelangen, um einen Theil der arsenigen Säure abzusetzen, durch gemauerte Canäle von weit mehr als 100 Meter Länge geleitet werden, in denen sie sich dergestalt abkühlen sollen, daß sie in der ersten Bleikammer nahe an der Eintrittsstelle nur 27° C. haben.

1 Liter des mit Wasserdampf gesättigten, bei der Verwendung von Eisenbisulfuret gewonnenen Gasgemenges wiegt aber, wie die Rechnung ergiebt, bei der Temperatur von 27° C. und 760 Millimeter Druck 1,2657 Gramm, während auf Seite 430 für 1 Liter des austretenden Gasgemenges das Gewicht von 1,1713 Gramm gefunden wurde. Gase, welche die niedrige Temperatur von 27° C. bei der Eintrittsstelle in den Bleikammern haben, werden also während des Durchgangs durch dieselben leichter, und bei solchem Betrieb wäre die erwähnte Neuerung in der Construction des Bleikammersystems allerdings gerechtfertigt. Zur Entscheidung der Frage: ob bei einer so niedrigen Temperatur der Gase ein vortheilhafter Betrieb möglich ist, müßten die Resultate der Freiberger Fabriken genau bekannt sein. Nach früheren Ansichten und Erfahrungen wäre diese Frage zu verneinen, und die Thatsache, daß sich, wie die Berechnung ergiebt, bei der Temperatur von 27° C., bei welcher der Wasserdampf 26,505 Millimeter Spannung hat, im Gasgemenge nur etwa 10,5 Proc. des nöthigen Wassers als Dampf erhalten können, spricht in demselben Sinne.

Der früheren Anordnung gemäß hätten wir nun „Die Eintheilung der Arbeit“ zu besprechen in so weit sie sich anders gestaltet, als bei der Arbeit mit Schwefel. Da sie aber nicht allein vom Material, welches verbrannt wird, vielmehr auch von der Construction der Oefen abhängt, so mußten wir dasjenige, was uns darüber bekannt geworden ist, schon bei der Beschreibung der einzelnen Kiesbrenner mittheilen.

In Beziehung auf „die Beobachtung des Processes“ und auf „die Wiedergewinnung der salpetrigen Säure“ haben wir dem bei Abhandlung der Schwefelsäuregewinnung aus Schwefel Gesagten nichts hinzuzufügen. Diese Abschnitte (Schluß von *β*. 2. *c*. und *β*. 2. *d*.) fallen also aus und wir werden jetzt die Resultate des Betriebs kurz besprechen.

β. 2. *e*. Die Betriebsresultate.

1. Das Verhältniß des Verbrauchs von Schwefel als Schwefelkies zum Rauminhalt der Bleikammern.

Wir haben bereits auf Seite 429 berechnet, daß eine gewisse Menge Schwefel, wenn man sie als Eisenbisulfuret verbrennt, unter übrigens gleichen Verhältnissen 1,314 mal so viel Gas in die Bleikammern liefert, als wenn man dieselbe in freiem Zustande verbraucht. Demnach ist im ersten Falle für dieselbe Menge Schwefel ein 1,314 mal so großer Kammerraum nöthig, als im zweiten Falle,

oder es darf für denselben Kammerraum in der gleichen Zeit als Eisenbisulfuret nur $\frac{1}{1,314}$ von derjenigen Schwefelmenge verbrannt werden, welche man unter übrigens gleichen Verhältnissen regelrecht als freien Schwefel verbrauchen würde.

Dem auf Seite 398 angenommenen normalen Verbrauch von 0,5 Kilogramm freiem Schwefel für je 1 Cubikmeter Kammerraum in 24 Stunden entspricht nach Vorstehendem ein Verbrauch von

$$\frac{0,5}{1,314} = 0,381 \text{ Kilogramm Schwefel in Form von Eisenbisulfuret}$$

oder die äquivalente Menge von

$$\frac{0,381 \, . \, 60}{32} = 0,714 \text{ Kilogramm reinem Eisenbisulfuret.}$$

Dem Verbrauch von 0,7 Kilogramm freiem Schwefel, welcher in der Fabrik von Kuhnheim stattfinden soll, würde dagegen ein Verbrauch von 0,533 Kilogramm Schwefel in Form von Eisenbisulfuret oder die äquivalente Menge von 0,999 Kilogramm Eisenbisulfuret für je 1 Cubikmeter Kammerraum in 24 Stunden entsprechen.

Die vorstehenden Zahlen gelten, dem auf Seite 424 Gesagten gemäß, für die Voraussetzung, daß der gesammte im Eisenbisulfuret enthaltene Schwefel als schweflige Säure in die Bleikammern gelangt. Um den entsprechenden Schwefelkiesverbrauch für concrete Betriebsverhältnisse festzustellen, muß man also die Menge von Schwefel, welche im Kies enthalten ist, mit Abzug derjenigen, welche in den Abbränden zurückbleibt, der Berechnung zu Grunde legen.

2. Der Verbrauch von Salpeter oder Salpetersäure.

Die Verdünnung der Kammergase mit Stickstoff, welche bei der Anwendung von Schwefelmetallen stattfindet, übt nicht allein auf die Größe des Betriebs, sondern auch auf den Verbrauch von Salpetersäure einen nachtheiligen Einfluß aus. Man darf annehmen, daß anstatt der 6 Thle. Natronsalpeter, welche für je 100 Thle. freien Schwefel gebraucht werden, 10 Thle. davon für je 100 Thle. Schwefel nöthig sind, welcher durch die Verbrennung von Schwefelkies den Bleikammern als schweflige Säure zugeführt wird. Diese 10 Thle. Natronsalpeter entsprechen 7,41 Thln. Salpetersäuremonohydrat oder 13,72 Thln. Salpetersäure von 37° Bé.

Wenn man, nach dem Verfahren von Gay-Lussac, die aus dem Bleikammersystem abziehende salpetrige Säure wieder gewinnt, so läßt sich vorstehender Verbrauch auf die Hälfte, also auf 5 Thle. Natronsalpeter, entsprechend 3,71 Thln. Salpetersäuremonohydrat oder 6,86 Thln. Salpetersäure von 37° Bé. reduciren. Dazu sind unter der Voraussetzung, daß die Schwefelsäure von 62° Bé. 3,5 Proc. ihres Gewichts salpetrige Säure aufnimmt, 63,86 Thle. solcher Schwefelsäure

nöthig, welche man bis zu ungefähr 52° Bé. verdünnt oder als vierfaches Hydrat zurückerhält.

3. Die Ausbeute an Schwefelsäure.

In vollkommen gut geleiteten französischen Fabriken erhält man aus 100 Thln. Schwefelkies von Chessy bei Lyon, in welchen 46 Thle. Schwefel enthalten sind, 128 Thle. Schwefelsäure von 66° Bé., während durchschnittlich 4 Thle. jenes Schwefels in den Abbränden zurückbleiben. Mithin werden aus 100 Thln. Kies 42 Thle. Schwefel den Bleikammern als schweflige Säure zugeführt und liefern 128 Thle. Schwefelsäure von 66° Bé. oder 1,834 specif. Gew., welche zu 93 Proc. berechnet 119 Thle. Schwefelsäuremonohydrat enthalten. Hiernach erhält man von je 100 Thln. Schwefel, welche in die Bleikammern gelangen, 304,76 Thle. Schwefelsäure von 66° Bé. oder 283,43 Thle. Schwefelsäuremonohydrat. Da nun die theoretische Berechnung 306,25 Thle. Schwefelsäuremonohydrat für je 100 Thle. Schwefel ergiebt, so verliert man außer dem in den Abbränden bleibenden Schwefel noch 7,45 Proc. des Products, welches der in die Bleikammern gelangende Schwefel nach der Theorie geben könnte.

4. Zusammenstellung der Betriebsresultate.

Nach den vorstehenden Mittheilungen ergiebt sich für das auf Seite 336 u. f. beschriebene kleine Bleikammersystem von 974 Cubikmeter Rauminhalt, bei dem normalen Quantum von 0,381 Kilogramm Schwefel, welches durch Verbrennung von Eisenbisulfuret für je ein Cubikmeter Kammerraum in 24 Stunden zugeführt wird, folgender Materialverbrauch und folgende Production:

Die gesammte Schwefelmenge, welche täglich in die Bleikammern gelangt, beträgt $0{,}381 \,.\, 974 = 371$ Kilogramm entsprechend $\frac{371\,.\,60}{32} = 695{,}6$ Kilogramm reinem Eisenbisulfuret. Unter der Voraussetzung, daß je 100 Thle. Eisenbisulfuret, welche 53,33 Thle. Schwefel enthalten, 4 Thle. davon in den Abbränden zurücklassen und also nur 49,33 Thle. in die Bleikammern liefern, berechnet sich das Quantum von reinem Eisenbisulfuret, welches täglich zu verbrennen ist, auf

$$\frac{371\,.\,100}{49{,}33} = 752 \text{ Kilogramm.}$$

Der tägliche Verbrauch von Natronsalpeter beträgt zu 10 Proc. vom Gewicht des Schwefels berechnet (vergl. S. 432) 37,1 Kilogramm, bei deren Zersetzung 41,56 Kilogramm Schwefelsäure von 52° Bé. verbraucht und 33,39 bis 34,50 Kilogramm schwefelsaures Natron, von dem ein Viertel zweifach schwefelsaures Salz ist, als Nebenproduct gewonnen werden. Hiernach sind täglich 50,94 Kilogramm Salpetersäure von 37° Bé. nöthig, wenn dieselbe fertig gebildet angewendet wird.

Mittelst des Gay-Lussac'schen Verfahrens kann man die Hälfte der benutzten Stickstoffverbindung wieder gewinnen und der tägliche Verbrauch reducirt

sich also auf 25,47 Kilogramm Salpetersäure von 37° Bé., oder auf 18,55 Kilogramm Natronsalpeter, bei deren Zersetzung 20,78 Kilogramm Schwefelsäure von 52° Bé. verbraucht und 16,70 bis 17,25 Kilogramm schwefelsaures Natron, von dem ein Viertel zweifach schwefelsaures Salz ist, als Nebenproduct gewonnen werden. Dieses Verfahren erfordert für die Absorption der salpetrigen Säure täglich 236,9 Kilogramm Schwefelsäure von 62° Bé., welche man auf 52° Bé. verdünnt zurückerhält.

Mit dem vorstehenden Materialaufwand werden täglich 1630,94 Kilogramm vierfaches Schwefelsäurehydrat von ungefähr 52° Bé., entsprechend 1130,66 Kilogramm Schwefelsäure von 66° Bé. gewonnen.

Die Kiese würden wegen der Geldersparung, welche sie gewähren, den freien Schwefel schon längst bei der Schwefelsäurefabrikation ganz verdrängt haben, wenn nicht die meisten Arten derselben arsenhaltig wären. Ein Theil ihres Arsengehalts geht als arsenige Säure und Arsensäure in die Schwefelsäure über, auch dann, wenn man die in den Brennern gebildeten Gase durch sehr lange Canäle ziehen läßt, bevor sie in die Bleikammern gelangen. Arsenhaltige Schwefelsäure kann zwar für einige Industriezweige, zu denen die Fabrikation von Superphosphat für die Agricultur und nach der bisherigen Meinung, deren Richtigkeit indessen zweifelhaft geworden ist, auch die Sodafabrikation gehört, ohne Nachtheil gebraucht werden, aber außerdem benutzt man noch sehr große Mengen von Schwefelsäure zu Zwecken, welche durchaus arsenfreies Material fordern. Deshalb werden sehr bedeutende Quantitäten dieser Säure besonderen Reinigungsoperationen unterworfen, welche wir jetzt besprechen wollen.

β. 2. *f.* Die Befreiung der Schwefelsäure von Arsen.

In mehreren französischen Fabriken befreit man die Schwefelsäure durch Schwefelbaryum von ihrem Arsengehalt. Beim Zusatz desselben fällt mit dem Schwefelarsenik alles Baryum als schwefelsaurer Baryt nieder.

Auf den deutschen Hüttenwerken gebraucht man Schwefelwasserstoffgas zur Reinigung der Schwefelsäure, welche aus arsenhaltigen Erzen als Nebenproduct gewonnen wird. In der Okerhütte am Harz, deren ungereinigte Schwefelsäure nach Schnedermann in 10 000 Thln. 11 bis 14 Thle. arsenige Säure und 2 bis 5 Thle. schwefelsaures Bleioxyd mit einer geringen Menge von Antimon, Kupfer, Eisen, Kalk und Kali enthält, verfährt man auf folgende Weise:

Die Ausfällung des Arsens nebst dem Blei, Antimon und Kupfer wird in einer aus Bleitafeln angefertigten Pfanne von 2,5 Meter Länge, 1,1 Meter Breite und 0,5 Meter Höhe ausgeführt, in welcher man die bis auf 46° Bé. verdünnte Säure bis zu 75° C. erhitzt. Die Verdünnung bis auf jenen Grad hält man für nöthig, weil sich stärkere Schwefelsäure viel leichter mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Auf dem Boden der Pfanne ruht in horizontaler Lage eine mit vielen kleinen Löchern versehene Bleitafel, deren Ränder nach unten etwa 0,05 Meter breit rahmenförmig umgebogen sind, so daß die Tafel 0,05 Meter hoch über dem Boden der Pfanne schwebt. Die obere Fläche der Tafel ist 1,1 Meter lang und 0,3 Meter breit. Unter derselben (innerhalb des Rahmens) mündet das bleierne

Gasleitungsrohr, von welchem Schwefelwasserstoffgas zugeführt wird, das vertheilt durch die Löcher der Tafel in die darüber befindliche Säure gelangt. Die Pfanne hat einen Bleideckel mit Wasserverschluß, an dem sich eine Röhre befindet, durch die das überschüssige Schwefelwasserstoffgas entweicht. Dasselbe wird verbrannt. Die Pfanne faßt ungefähr 2000 Kilogramm Schwefelsäure, deren Reinigung in 6 Stunden vollzogen wird. Die Vollendung der Fällung des Arsens giebt sich dadurch zu erkennen, daß die Säure anfängt milchicht zu werden. Die auf solche Weise gereinigte Säure enthält nach Schnedermann nur noch 0,3 Thle. Arsen in 10000 Thln. Man läßt sie abklären und zieht sie dann mittelst eines Hebers in die Concentrationspfanne über. Der braungelbe Bodensatz wird auf ein Filter von Asbest gethan, um die daran haftende Säure ablaufen zu lassen.

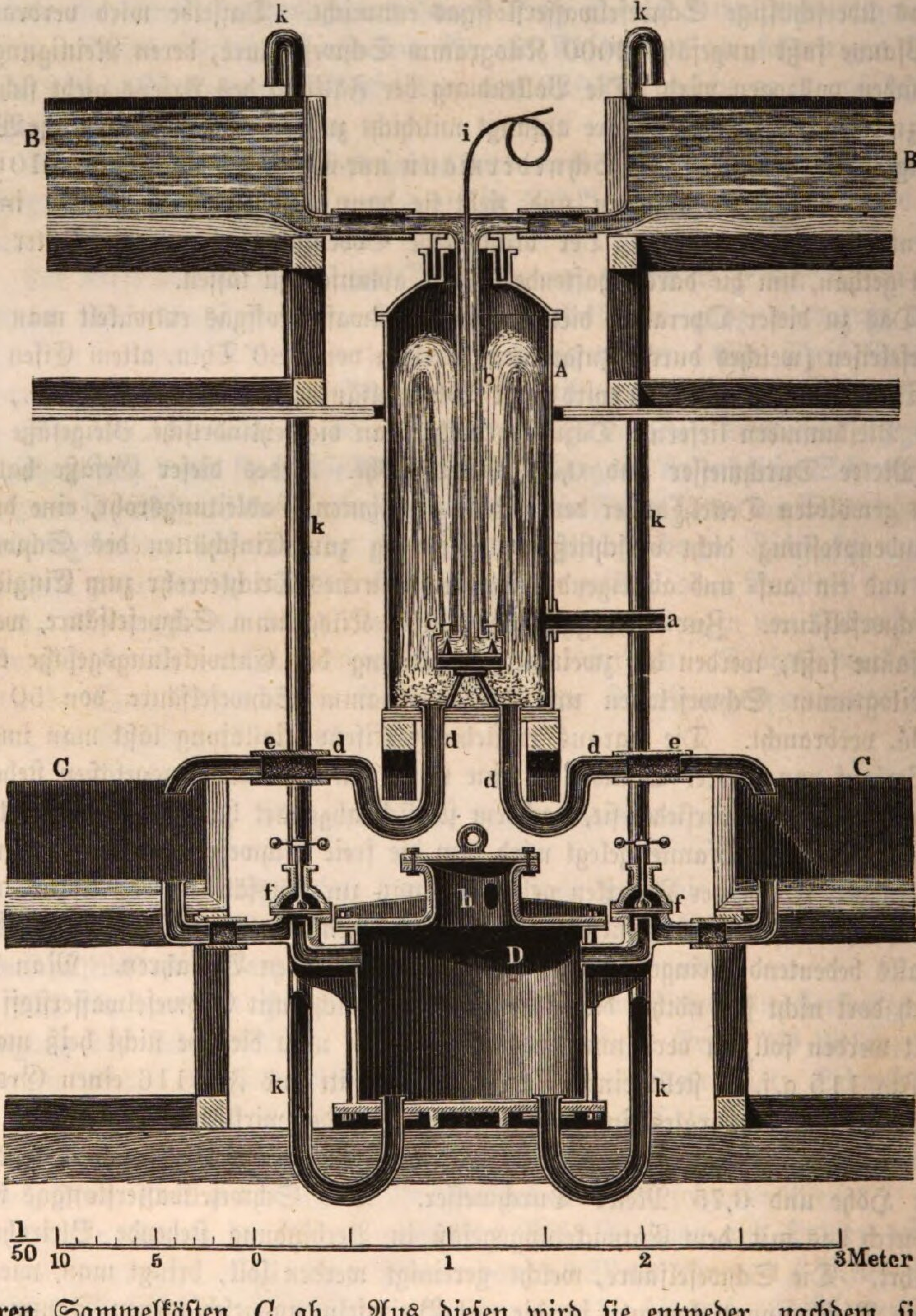
Das zu dieser Operation dienende Schwefelwasserstoffgas entwickelt man aus Schwefeleisen (welches durch Zusammenschmelzen von 280 Thln. altem Eisen mit 115 Thln. Schwefel bereitet wird) mit Schwefelsäure von 50 bis 52^0 Bé., wie sie die Bleikammern liefern. Dazu gebraucht man vier cylindrische Bleigefäße von 0,35 Meter Durchmesser und 0,45 Meter Höhe. Jedes dieser Gefäße hat in seinem gewölbten Deckel, außer dem schon erwähnten Gasleitungsrohr, eine durch Schraubenpressung dicht verschließbare Oeffnung zum Einschütten des Schwefeleisens und ein auf- und absteigend gebogenes bleiernes Trichterrohr zum Eingießen der Schwefelsäure. Zur Reinigung von 2000 Kilogramm Schwefelsäure, welche die Pfanne faßt, werden bei zweimaliger Füllung der Entwickelungsgefäße etwa 46 Kilogramm Schwefeleisen und 50 Kilogramm Schwefelsäure von 50 bis 52^0 Bé. verbraucht. Die daraus entstehende Eisenvitriollösung läßt man immer nach Verlauf von je drei Stunden in eine unter den Entwickelungsgefäßen stehende Pfanne abfließen und versiedet sie, nachdem sie sich abgeklärt hat, zur Krystallisation, wobei Eisen in die Pfanne gelegt wird, um die freie Schwefelsäure zu sättigen.

In den Freiberger Fabriken gebraucht man zur Ausfällung des Arsens mittelst Schwefelwasserstoffgas einen Apparat, bei welchem der Verlust von diesem Gase jedenfalls bedeutend geringer ist, als bei dem vorstehenden Verfahren. Man hält es auch dort nicht für nöthig die Schwefelsäure, welche mit Schwefelwasserstoff behandelt werden soll, zu verdünnen, vermuthlich weil man dieselbe nicht heiß macht.

Fig. 115 a. f. S. stellt einen Verticaldurchschnitt und Fig. 116 einen Grundriß des Fällungsapparates im Maßstab von $^1/_{50}$ der wirklichen Größe dar. *A* ist der sogenannte Fällthurm; derselbe ist aus Blei angefertigt und hat 2,35 Meter Höhe und 0,75 Meter Durchmesser. Das Schwefelwasserstoffgas wird ihm durch das mit dem Entwickelungsgefäß in Verbindung stehende Bleirohr *a* zugeführt. Die Schwefelsäure, welche gereinigt werden soll, bringt man, wie sie aus den Bleikammern kommt, in die mit Bleitafeln ausgeschlagenen Sammelbehälter *B* (Fig. 115). Diese sind mit dem in der Achse des Fällthurms stehenden Bleirohr *b* (Fig. 115 u. 116) in Verbindung, welches unten in einen niedrigen Kasten mündet, der acht kleine Löcher *c* hat, aus denen die Säure durch den im Rohr *b* wirkenden hydrostatischen Druck in dünnen Strahlen herausgespritzt wird. Die große Vertheilung, welche man dadurch erzielt, beschleunigt die Ausfällung des Arsens bedeutend. Die Spritzlöcher kann man durch Aufziehen der mit Blei überzogenen Eisenstange *i*, wobei conische Spitzen hineingedrückt werden,

schließen. Die gereinigte Säure fließt durch die Rohre *d*, welche mittelst Quetschhähnen an den zwischengesetzten Kautschukröhren *e* gesperrt werden können, in die

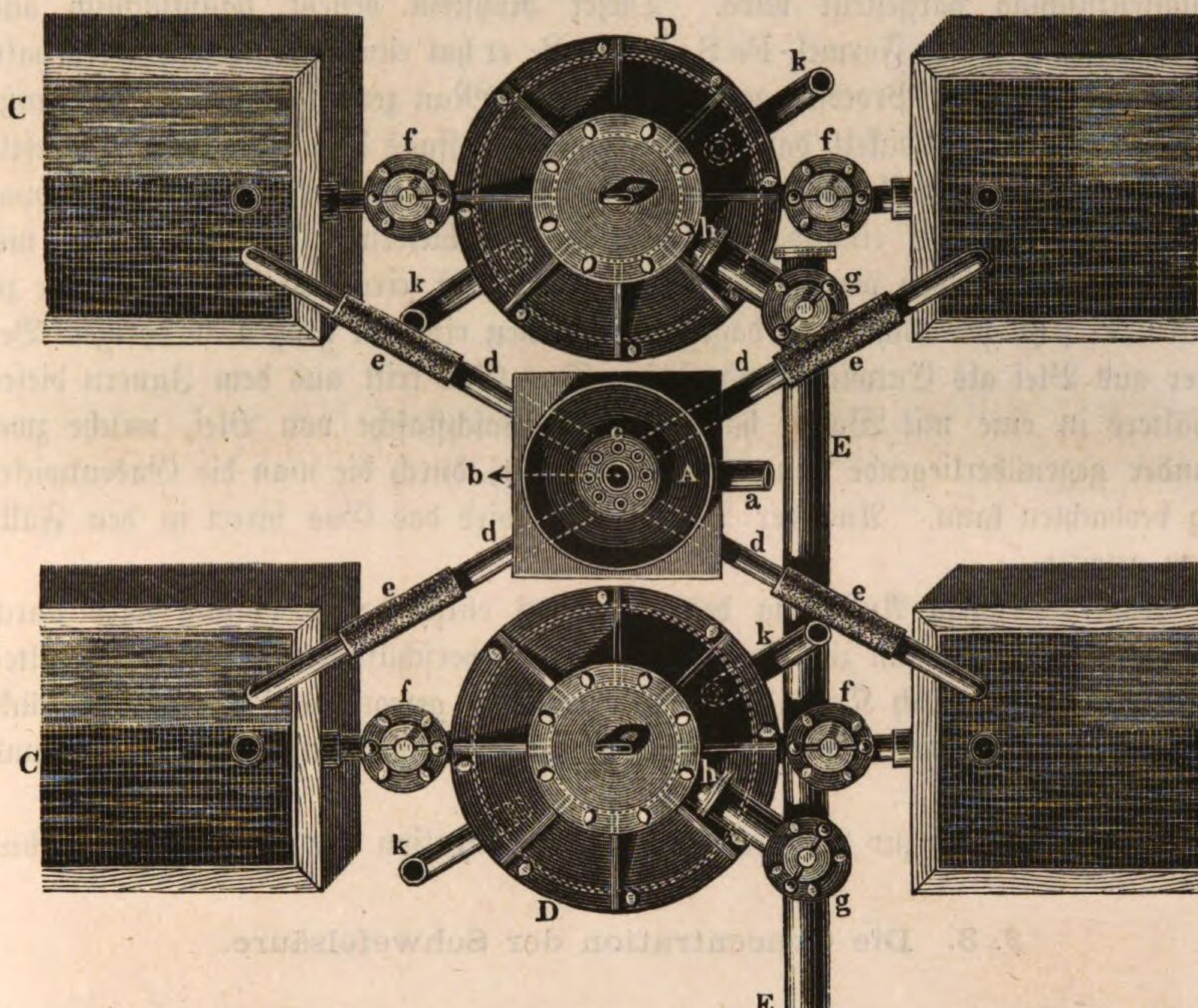
Fig. 115.



unteren Sammelkästen *C* ab. Aus diesen wird sie entweder, nachdem sie das Schwefelarsen abgesetzt hat, in die Concentrationspfannen geleitet, oder man läßt sie in Druckapparate *D* fließen, mittelst deren sie wieder in die oberen Sammelbehälter *B* gehoben wird, wenn sie eine nochmalige Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas nöthig hat. Zu diesem Zwecke werden die Säureventile *f*, welche aus Kautschukplatten bestehen, die durch Schrauben auf die darunter befindlichen Röhrenansätze gedrückt werden können, geöffnet. Nach der Füllung der Druckapparate schließt man diese Ventile wieder, und läßt durch das mit einer Luftcompressions-

pumpe in Verbindung stehende, mit den Ventilen *g* versehene Windrohr *E* bei *h* Luft in die Druckapparate einströmen, welche die Schwefelsäure durch die Rohre *k* in die oberen Sammelbehälter *B* treibt.

Fig. 116.



Die Druckapparate bestehen aus starken, eisernen, innen vollständig mit Bleitafeln ausgefütterten Cylindern; die Ventile und die übrige Montirung derselben sind von Hartblei angefertigt.

In neuester Zeit ist der eben beschriebene Apparat dadurch verbessert worden, daß die Vertheilung der Schwefelsäure im Fällthurm nicht mehr durch eine Spritzvorrichtung, sondern in ähnlicher Weise wie in Gerstenhöfer's Schüttofen mittelst horizontal liegenden Prismen geschieht, welche aber (anders wie in diesem Ofen) eine Kante nach oben und eine Prismafläche nach unten kehren. Diese Prismen sind hohl und aus Bleitafeln zusammengelöthet.

Die Behandlung der Säure mit Schwefelwasserstoffgas wird so vielmal wiederholt, als nöthig ist, um ein Product zu erhalten, welches sich, nachdem Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet worden ist, in längerer Zeit nicht mehr trübt. In der Regel wird die Säure durch dreimalige Behandlung mit Schwefelwasserstoff arsenfrei.

Das ausgefällte Schwefelarsen läßt man in großen mit Bleifütterung versehenen Behältern vollkommen absetzen, und zieht die klare Säure mit einem Bleiheber in Reservoirs ab, aus denen die Concentrationspfannen gespeist werden. Der in den Absetzbehältern zurückbleibende Niederschlag von gelbem Schwefelarsen

wird in Filtrirkästen, die mit Bleitafeln ausgeschlagen sind, gut mit Wasser ausgewaschen und dann an die Arsenhütten abgegeben.

Zur Darstellung des Schwefelwasserstoffgases bedient man sich in Freiberg eines sogenannten Rohsteins, der durch Verschmelzung blendefreier roher Kiese mit Schlackenzuschlag dargestellt wird. Dieser Rohstein besteht hauptsächlich aus Schwefeleisen von der Formel $FeS + Fe_2S$; er hat einen geringen Silbergehalt, welcher durch spätere Processe gewonnen wird. Man zerschlägt ihn in wallnußgroße Stücke und entwickelt dann Schwefelwasserstoffgas daraus mittelst Schwefelsäure, die aus den Bleikammern kommt. Früher bestand der Entwickelungsapparat aus mehreren mit einander communicirenden bleiernen Gefäßen, welche mit einem Mantel versehen waren, in dem Wasserdampf circulirte um die Masse zu erwärmen; jetzt gebraucht man dagegen nur einen einzigen großen viereckigen Behälter aus Blei als Entwickelungsgefäß. Das Gas tritt aus dem Innern dieses Behälters in eine mit Wasser halb gefüllte Waschflasche von Blei, welche zwei einander gegenüberliegende kleine Glasfenster hat, durch die man die Gasentwickelung beobachten kann. Aus der Waschflasche wird das Gas direct in den Fällthurm geleitet.

Aus der durch Auflösung des Rohsteins entstandenen Lösung wird durch Abdampfung, wobei man zur Neutralisation der überschüssigen Schwefelsäure altes Eisen zusetzt, und durch Krystallisirung Eisenvitriol gewonnen; der ungelöste Rückstand des Rohsteins wird benutzt, indem man das darin enthaltene Silber und Kupfer auszieht.

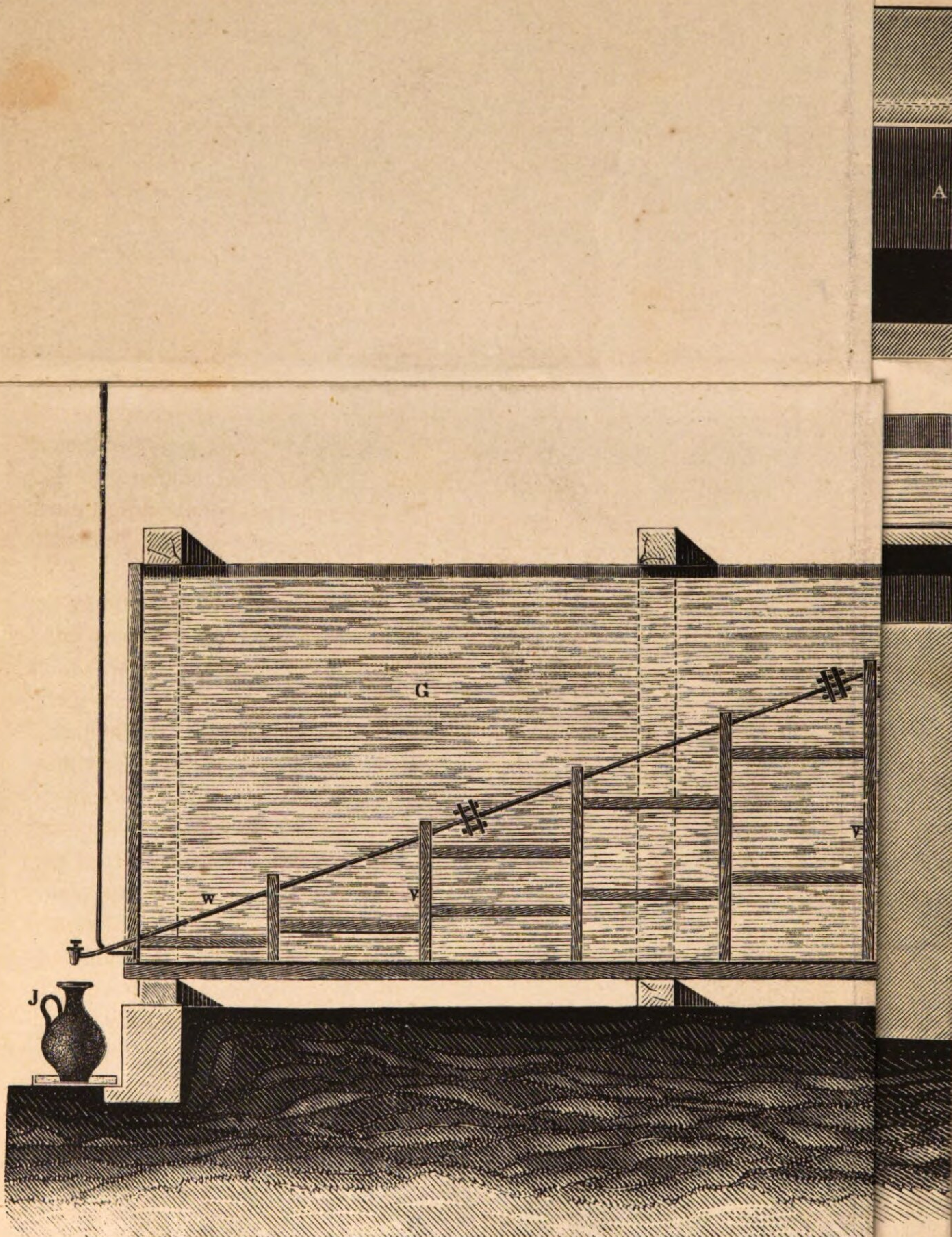
Wir gehen nun zur Besprechung der Concentration der Schwefelsäure über.

β. 3. Die Concentration der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure, welche in den Bleikammern gewonnen wird, ist für die meisten und bedeutendsten technischen Anwendungen z. B. für die Sodafabrikation hinreichend stark, aber dennoch werden große Mengen derselben bis zu einem höheren Grade concentrirt, nicht nur um sie zu Zwecken zu gebrauchen, welche eine stärkere Säure erfordern, sondern auch um die Kosten der Verpackung und des Transports zu vermindern.

Bis zu 62° Bé. oder 1,746 specif. Gew. kann man die Schwefelsäure in offenen Bleipfannen durch Verdunstung ihres Wassers ohne Schwierigkeiten und ohne erheblichen Verlust von Säure concentriren. Bei weiterer Concentration trennt sich aber das Wasser immer schwerer von der Schwefelsäure, so daß die zur Verdunstung desselben nöthige Temperatur rasch steigt, und daß die entweichenden Wasserdämpfe eine beträchtliche mit dem Concentrationsgrad wachsende Menge von Säure aufnehmen. Bis zu einfachem Hydrat läßt sich die Schwefelsäure überhaupt nicht durch Verdunstung ihres Wassers concentriren, sondern nur durch Versiedung, wobei ziemlich starke Säure, welche condensirt werden muß, übergeht. Da nun heiße Schwefelsäure von mehr als 62° Bé. das Blei stark angreift und da der Siedepunkt des Schwefelsäuremonohydrats fast mit dem Schmelzpunkt des Bleies zusammenfällt, so concentrirt man die Säure in Bleigefäßen nur bis zur Stärke von 62° Bé. und benutzt zur weiteren Concentration entweder Platinkessel

(Zu Seite 439.)



oder Glasretorten. Nach diesen einleitenden Bemerkungen werden wir nun zur näheren Betrachtung der Concentrationsoperationen übergehen.

β. 3. *a.* **Die Concentration der Schwefelsäure in Bleipfannen nebst Platinkessel.**

Wenn Schwefelsäure im Platinkessel concentrirt werden soll, so muß man sie vorher von den Säuren des Stickstoffs, welche sie bei ihrer Erzeugung aufgenommen haben kann, vollständig befreien, weil das Platin von diesen Säuren stark angegriffen wird. Salpetrige Säure, welche immer nur als die oft erwähnte krystallisirbare Verbindung in der Schwefelsäure enthalten sein kann, läßt sich, wie wir früher gesehen haben, aus derselben nicht durch bloße Erhitzung austreiben. Dagegen kann Salpetersäure auf diese Weise aus der Schwefelsäure entfernt werden, wenn letztere so viel Wasser enthält, daß jene krystallisirbare Verbindung nicht entstehen und nicht bestehen kann. Bei geringerem Wassergehalt der Schwefelsäure zerfällt dagegen die darin enthaltene Salpetersäure während des Erhitzens, indem salpetrige Säure entsteht, die mit Schwefelsäure jene Verbindung bildet. Dies geschieht bei der Concentrirung der in den Bleikammern gewonnenen Schwefelsäure nach kurzer Zeit, weil man dieselbe, aus früher mitgetheilten Gründen, so stark zu machen sucht, als es geschehen kann, ohne daß die Aufnahme von salpetriger Säure dadurch verursacht wird.

Man hat deshalb auf Mittel gedacht, durch welche die Schwefelsäure vor oder während ihrer Concentration sowohl von Salpetersäure als auch von salpetriger Säure oder der krystallisirbaren Verbindung derselben befreit werden kann.

Nach **Payen** soll dazu schweflige Säure verwendet werden, welche während der Concentration in der ersten Bleipfanne mit der Schwefelsäure in Berührung gebracht wird. Dabei dient eine einfache Einrichtung, deren Verticaldurchschnitt durch *H* in Fig. 118 dargestellt ist. Sie besteht aus einem Bleigefäß von der Form der Pfanne *A*, welches aber bei größerer Höhe eine geringere Länge und Breite als diese hat. Es wird in diese Pfanne so gestellt, daß sein Boden nach oben kommt. In dem Raum, welcher dadurch über der Schwefelsäure abgeschlossen wird, circulirt die schweflige Säure, welche man durch das Bleirohr *β* aus dem Schwefelofen zuführt. Deren Weg wird von zwei Scheidewänden *α* bestimmt, von denen die erste nicht ganz bis zur vorderen Seitenwand geht und nur bei dieser die schweflige Säure durchläßt, während die zweite nur an der hinteren Seitenwand dazu offen ist. Die überschüssige schweflige Säure gelangt durch ein vorn befindliches Bleirohr in die Bleikammer. Die Schwefelsäure fließt durch das Rohr *E* innerhalb des Gefäßes *H* ein.

Anstatt der vorstehenden Einrichtung kann auch eine in Mauerung gesetzte, überwölbte Bleipfanne, welche die schwache zur Reinigung bestimmte Schwefelsäure aufnimmt, dienen. Die sämmtlichen aus dem Schwefelofen ausströmenden Gase werden zunächst in diesen Apparat unter dem Gewölbe eingeführt, ziehen über die Schwefelsäure hin, und dann durch einen gemauerten Canal in die Bleikammer. Da diese Gase sehr heiß sind, so wird die Schwefelsäure durch deren Einwirkung ohne besondere Feuerung erheblich concentrirt, während man überdies

dem dabei entstehenden Wasserdampf entsprechend etwas Brennmaterial beim Dampfkessel erspart.

Das vorstehende Reinigungsverfahren mit schwefliger Säure ist indessen ohne erheblichen Werth, weil dessen Zweck nur dann vollkommen erreicht werden kann, wenn die Schwefelsäure eine geringere Stärke hat, als bei gutem Betrieb in den Bleikammern zu erlangen ist. Der Grund davon liegt in dem früher besprochenen Verhältniß, nämlich daß die krystallisirbare Verbindung von salpetriger Säure und Schwefelsäure zwar sehr leicht durch Wasser, aber nur sehr schwer durch schweflige Säure zersetzt wird wenn sie in concentrirter Schwefelsäure gelöst ist.

Auf die sicherste Weise kann man die Schwefelsäure während der Concentration in den Bleipfannen durch einen geringen Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak von den Stickstoffsäuren befreien, da sich diese mit dem Ammoniak in Wasser und Stickstoff zersetzen. Bei leidlich gutem Betrieb sind jene Säuren immer nur in so geringen Mengen vorhanden, daß für je 100 Thle. Schwefelsäure 0,1 bis 0,5 Thle. jenes Ammoniaksalzes genügen, um dieselben zu zersetzen und auszutreiben. Die Wirkung ist so vollständig, daß die auf solche Weise behandelte Schwefelsäure Chamäleonlösung nicht mehr entfärbt.

Nach Barruel soll auch Schwefel zur Wegschaffung der Stickstoffsäuren mit gutem Erfolg benutzt werden können. Derselbe wird am zweckmäßigsten in Form von Schwefelblumen angewendet, die man, in Kapseln aus hart gebranntem Thon gefüllt, in die erste Pfanne einsetzt, in welcher die Temperatur nicht bis zum Schmelzpunkt des Schwefels steigt, und in der die Schwefelsäure am wasserreichsten ist. Man muß dabei mit Sorgfalt verfahren, und besonders darauf achten, daß kein überschüssiger Schwefel in die nachfolgenden Pfannen gelangt, weil starke heiße Schwefelsäure durch Schwefel zu schwefliger Säure reducirt wird. Da 1 Aeq. Schwefel die Zersetzung von 2 Aeq. Schwefelsäure, oder 1 Thl. Schwefel die Zersetzung von $6\frac{1}{8}$ Thln. Schwefelsäuremonohydrat bewirkt, so können bei Nichtbeachtung jener Vorschrift erhebliche Verluste entstehen. Aus demselben Grunde muß man auch vermeiden, daß Schwefel, welcher bei fehlerhaftem Gang der Arbeit durch Sublimation in die Bleikammern gelangt ist, mit in die Concentrationsapparate übergeht, wenn er nicht etwa daselbst zur Zerstörung der Stickstoffsäuren dienen soll.

Nach Wackenroder kann der obige Zweck auch mit organischen Substanzen, welche man in die Concentrationspfannen einbringt, z. B. mit Zucker erreicht werden. Auch diese Substanzen dürfen nicht im Ueberschuß angewendet werden, da sie ebenfalls die Schwefelsäure zersetzen.

Löwe hat die Anwendung von krystallisirter Oxalsäure vorgeschlagen, welche bei der Erhitzung mit Schwefelsäure unter Verlust ihres Krystallwassers in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt; letzteres setzt sich mit den Stickstoffsäuren in Kohlensäure und Stickstoff um.

Wir gehen nun zur Beschreibung des Concentrationsprocesses selbst und der dabei gebräuchlichen Apparate und Manipulationen über.

Wie wir schon früher bemerkt haben, läßt man in wohlgeregelten Fabriken die in den Bleikammern gewonnene Schwefelsäure abwechselnd in die beiden Behälter fließen, welche zur Controle der Production dienen. Dieselben sind in den

Figuren 79, 80 und 83 mit *M* bezeichnet. Indem man die Concentrationsapparate aus diesen Behältern mit Schwefelsäure, deren Stärke und Volum ermittelt worden ist, speist, wird man in den Stand gesetzt, auf leichte Weise die Menge der in einer gewissen Zeit zur Concentration verwendeten Säure zu berechnen. Dieselbe fließt durch eine aus Blei gefertigte Rinne oder Röhrenleitung nach den Concentrationspfannnen, oder in die zur Reinigung mit schwefliger Säure bestimmten Apparate ab. Um die Säure aus den Behältern *M* rasch abziehen zu können, ist es zweckmäßig, sie zunächst in ein anderes Reservoir zu leiten, aus welchem man sie dann in einem continuirlichen, langsamen, der Verdampfungsmenge entsprechenden Strahl in die Concentrationsapparate, welche wir jetzt beschreiben werden, abfließen läßt.

Fig. 117 ist ein Grundriß, Fig. 118 ein Längendurchschnitt und Fig. 119 ein Breitendurchschnitt der Concentrationsapparate mit Platinkessel in $^1/_{25}$ der wirklichen Größe, wie sie zur täglichen Bereitung von 1450 bis 1700 Kilogramm Schwefelsäure von 66° Bé., welche in dem durch Fig. 79, 80 und 81 dargestellten Bleikammersystem erzeugt werden können, ausreichen. Die Einrichtung besteht aus fünf neben einander stehenden Bleipfannen *A* und einem Platinkessel *B* nebst Helm und anderem Zubehör. Sämmtliche Pfannen sind unbedeckt, wenn man die Schwefelsäure in denselben nicht mit Hülfe von schwefliger Säure reinigen will, — anderenfalls ist die erste der Pfannen mit dem bereits beschriebenen Apparat *H* versehen. Die Säure fließt durch die Heber *g* aus einer Pfanne in die andere über. Diese Heber sind ebenso eingerichtet und aufgehängt wie diejenigen, welche zum Abziehen der Behälter *M* dienen, und welche wir auf Seite 339 beschrieben haben. Man kann sie nach Belieben aus den Pfannen heben und außer Wirksamkeit setzen, ohne daß sie sich ausleeren.

Jede Bleipfanne ist etwa 1,5 Meter lang und eben so breit.

Die erste, in welche die frische Säure einfließt, hat eine Höhe von 0,4 Meter, und jede folgende ist etwas weniger hoch, als die vorhergehende, so daß die letzte, aus welcher der Platinkessel gespeist wird, nur 0,3 Meter Höhe hat. Diese abnehmende Höhe der Pfanne entspricht den Differenzen der Höhe ihres Inhalts, welche sich durch die Verdampfung und durch die Entfernung des Zuflusses vom Abfluß herstellen. Die Pfannen bestehen aus Bleiplatten von etwa 0,007 Meter Dicke, welche durch Zusammenschmelzen mit einer Wasserstoffgasflamme vereinigt werden. Sie stehen auf Platten von Gußeisen *a*, die auf der Mauerung ruhen, und von denen die unmittelbar über dem Feuer befindlichen eine Dicke von 0,05 Meter haben. Mit der Entfernung vom Feuer nimmt deren Dicke bis zu 0,02 Meter ab.

Die vier ersten Pfannen werden durch eine besondere Feuerung geheizt, deren Thür *b* man im Aufriß Fig. 118 und deren Rost *c* man im Grundriß Fig. 117 sieht. Die Flamme bestreicht den ganzen Boden der über dem Rost befindlichen Pfanne, und wird dann durch die Mauerung *d*, Fig. 117, unter der hinteren Hälfte der drei übrigen Pfannen fortgeleitet, wendet sich bei *e*, Fig. 118, um die Mauer *d* herum, setzt ihren Weg rückläufig unter der vorderen Hälfte der Pfannen fort, und zieht durch den senkrecht absteigenden Canal *f*, Fig. 117 u. 118, nach dem Schornstein. Diese vier Pfannen stehen dicht neben einander, Wand an Wand,

ohne durch Zwischenmauern getrennt zu sein. Jede der drei höher stehenden Pfannen hat eine mit dem Hammer getriebene Schnauze, die sich über die Wand der nächst tiefer stehenden hinbiegt, und durch welche die Säure ohne Verlust überfließt, wenn durch Unaufmerksamkeit der Zufluß derselben für die Capacität der Heber zu stark oder wenn die Communication unterbrochen wird.

Aus der letzten Pfanne gelangt die Säure in den Platinkessel *B*, dessen größter Durchmesser 0,85 Meter, und dessen Höhe bis zum Rand *i*, auf welchem der Helm sitzt, 0,5 Meter beträgt. Derselbe kann 180 Liter aufnehmen. Sein ganzer unterer Theil, welcher einige Centimeter über seinen größten Durchmesser hinauf fortsetzt, ist zur Vergrößerung der Haltbarkeit aus einem Stück getrieben. An denselben wird der obere Theil, dessen Weite nach dem Helm zu abnimmt, vermittelst der Knallgasflamme mit reinem Gold angelöthet. Die übrigen Nähte der einzelnen Theile des Apparats vereinigt man auf dieselbe Weise. Der Kessel wird von dem in den drei Figuren sichtbaren Feuerherd *k* geheizt. Früher ließ man seinen ganzen Boden auf einer gewölbten Mauerung ruhen, so daß die Flamme nur die Seitenwände direct heizte. Bei dieser Einrichtung war aber der Verbrauch von Brennmaterial sehr groß, und man ersetzte deshalb das Gewölbe durch Eisenstäbe. Da diese sehr schnell zerstört wurden, so läßt man jetzt das Feuer direct auf den Boden des Kessels wirken. Derselbe nutzt sich dabei nicht rascher ab, als bei den früheren Einrichtungen, während der Verbrauch von Brennmaterial viel geringer ist. Der Kessel ruht mit dem Rand seines Bodens auf der kreisförmigen Mauerung *l*, und ist außerdem wegen der geringen Stärke seines Bodens von der Zunge *m* unterstützt.

Die Flamme zieht unter dem Boden hinweg aufsteigend im Canal *n* um die Seitenwand des Kessels herum, und von da unter die fünfte Bleipfanne. Dann geht sie durch den Canal *o* (Fig. 117 u. 119) in den Schornstein. Der vorspringende Theil der Mauerung, welcher den Zug *n* deckt, wird durch eine daraufliegende Eisentafel geschützt, die etwa 0,1 Meter breit über den Kessel hingreift. Diese Platte, und der nicht in der Mauerung liegende Theil des Kessels, werden zur Verminderung der Abkühlung und der Verdichtung bereits gebildeter Dämpfe mit Lehm überzogen. Dadurch wird erheblich an Brennmaterial gespart, und die Production vermehrt.

Die aus den Zeichnungen ersichtlichen Größen der beiden Roste sind für Braunkohlenfeuerung passend, und können erheblich vermindert werden, wenn man mit Steinkohlen oder mit Holz heizt.

Die Speisung des Kessels mit Schwefelsäure wird vermittelst des Hebers *p* besorgt, dessen eines Ende in die Pfanne und dessen anderes in das mit einem Ausflußrohr versehene kleine Bleigefäß *q* eintaucht. Da der Heber das Niveau der Flüssigkeit im Gefäß *q* mit demjenigen in der Pfanne fortwährend in gleiche Höhe bringt, so ist durch Senken und Heben jenes Gefäßes ein Mittel gegeben, den Zufluß der Säure aus der Pfanne nach Bedarf zu regeln. Dies geschieht vermittelst einer über die Rolle *r* (Fig. 119) laufenden Kette, an der das Gefäß *q* aufgehängt ist. Aus letzterem fließt die Säure durch den von Platin angefertigten Trichterapparat *s* (Fig. 118 u. 119) in den Kessel, welcher mit einem kurzen Hals versehen ist, der das Rohr des Trichters aufnimmt, und dabei durch eine daran an-

gebrachte Deckelvorrichtung dicht geschlossen wird. Das Rohr selbst ist durch die im Kessel befindliche Schwefelsäure, in welche es eintaucht, gesperrt. Außerdem dient noch ein kleiner, zwischen dem Rohr und der Trichteröffnung angebrachter Kasten, den die Säure durchlaufen muß, zur Verhinderung des Austritts von Dämpfen. Dieser Kasten hat zwei Scheidewände, von denen eine mit der Decke vereinigt ist, und nur am Boden die Communication zwischen den Abtheilungen des Kastens zuläßt, während die andere am Boden angelöthet ist, und also diese Communication nur an der Decke gestattet. Auf solche Weise bewirkt die Säure, welche im Kasten zurückgehalten wird, einen vollständigen Verschluß.

Um das Niveau der im Kessel befindlichen Schwefelsäure zu beobachten, dient ein aus Platin gefertigter Schwimmer. Er spielt in einem Rohr, welches in derselben Weise, wie das Trichterrohr in den Kessel eingesetzt ist.

Der Helm *C* wird in den weiten Hals des Kessels so tief eingesteckt, als es ein ihn umgebender, angelötheter Ring, der sich dicht auf den starken Rand des Kesselhalses auflegt, gestattet. Zwischen diesen Rand und den Ring des Helmes bringt man eine dünne Lage von Asbest, und drückt dann jene beiden vermittelst Schraubenklammern aus Eisen fest aneinander. Dadurch wird eine vollständige Dichtigkeit der Fuge erzielt. Der Arm des Helms mündet in eine Bleikugel *D*, Fig. 119, an welcher er mit Ring und Schrauben befestigt wird, nachdem die Fuge mit Kitt aus Mennig und Oel verstrichen worden ist. An die Bleikugel ist ein Schlangenrohr aus Blei angelöthet, in welchem die abdestillirende schwache Schwefelsäure verdichtet wird, um sich im Bleireservoir *E* zu sammeln. Dies Rohr ruht auf einem eisernen, gewöhnlich verzinnten Gestelle, in dem aus Blei angefertigten Kühlgefäß *F*. In das letztere fließt durch das Rohr *u* beständig kaltes Wasser ein, und läuft dann erwärmt oben aus dem Schnabel *v* wieder ab.

Die concentrirte Schwefelsäure wird durch den aus Platin gefertigten Heber *w*, Fig. 117 u. 118, abgezogen. Derselbe reicht mit seinem kurzen Schenkel fast bis auf den Boden des Platinkessels. Der lange Schenkel des Hebers geht durch ein Kühlgefäß *G*, in welches fortwährend kaltes Wasser durch ein Rohr unten zugeführt wird und dann erwärmt am entgegengesetzten Ende oben wieder abläuft. Der im Kühlgefäß befindliche Theil des Hebers ist zur Beförderung der Abkühlung in zwei Arme gespalten, die durch Querstäbe mit einander verbunden sind, wie man es in Fig. 117 sieht. Er wird mit einem goldenen Hahn geschlossen, durch welchen sich der Abfluß der Schwefelsäure beliebig regeln, oder auch ganz verhindern läßt. Um die Säure mit gehöriger Geschwindigkeit abziehen zu können, muß der Heber so construirt sein, daß sich der Hahn mindestens 0,5 Meter tiefer als der Boden des Kessels befindet. Zur Füllung des Hebers dienen zwei kleine mit eingeschliffenen Platinstöpseln versehene Trichter *x*, Fig. 118, welche oben am langen Schenkel so angebracht sind, daß sie dessen höchsten Punkt überragen.

Nachdem man den Hahn des Hebers geschlossen, und beide Trichter geöffnet hat, gießt man durch einen der letzteren so viel Schwefelsäure ein, als zur vollständigen Füllung des Hebers erforderlich ist, wobei die darin enthaltene Luft durch den zweiten Trichter entweicht. Darauf werden die Stöpsel wieder eingesetzt.

Um den Heber bequem transportiren und handhaben zu können, wird der=

selbe aus mehreren, gewöhnlich aus vier Stücken angefertigt, an deren Verbindungsstellen sich Ansätze befinden, die wasserdicht in einander eingeschliffen sind, und durch Schraubenklammern zusammengepreßt werden.

Zur Unterstützung des Hebers befindet sich im Kühlgefäß ein Holzgestell *y*.

Der Concentrationsproceß wird Tag und Nacht ohne Unterbrechung fortgesetzt und kann bei der aus unseren Zeichnungen ersichtlichen Disposition, bei welcher die beiden Feuerungen ganz nahe zusammenliegen, sehr bequem durch einen Arbeiter ausgeführt werden.

Die Fläche der fünf Bleipfannen ist mehr als hinreichend, um alle Schwefelsäure, welche das von uns beschriebene Kammersystem liefert, von 52° bis auf 62° Bé. bei so gelindem Feuer zu concentriren, daß mit dem Wasserdampf nur ganz geringe Mengen von Schwefelsäure entweichen, und daß man also die Operation ohne erheblichen Verlust und ohne daß die Arbeiter durch saure Dämpfe belästigt werden, ausführen kann. Dies würde nicht möglich sein, wenn man mit einer Pfannenfläche arbeiten wollte, die im Verhältniß zur Production kleiner als diejenige der beschriebenen Apparate wäre.

Die zu concentrirende Säure läßt man continuirlich in die erste Pfanne einfließen, und regelt den Zufluß so, daß dadurch fortwährend das verdampfende Wasser und die Säure, welche man aus der fünften Pfanne zur Speisung des Platinkessels abzieht, ersetzt werden. Diese Säure muß heiß in der fünften Pfanne ungefähr 57° Bé. haben, da sie dann bei der Abkühlung bis auf die gewöhnliche Temperatur der Atmosphäre ungefähr 62° Bé. erreicht. Man füllt den Kessel bis zu seinem größten Durchmesser damit an, und erhält den Stand der Säure während der Versiedung durch Nachfüllen auf dieser Höhe.

Bei der Concentration im Platinkessel sind zwei verschiedene Verfahrungsweisen üblich, nämlich die continuirliche und die intermittirende Arbeit.

Bei der continuirlichen Arbeit hält man den Hahn des Hebers beständig so weit offen, daß in ununterbrochenem Strahl diejenige Menge von Schwefelsäure aus dem Kessel regelmäßig ausfließt, welche in demselben concentrirt werden kann, und gleichzeitig läßt man aus der Bleipfanne continuirlich so viel Säure in den Platinkessel einfließen, als erforderlich ist, um ihn beständig gehörig gefüllt zu erhalten. Der Stand der Säure wird durch die Beobachtung des Schwimmers controlirt.

Um den Gang des Processes zu beurtheilen, beobachtet man den Grad der Schwefelsäure, welche aus dem Heber abläuft, und den Grad derjenigen, welche sich aus den abdestillirenden Dämpfen im Helm und im Schlangenrohr verdichtet. Die Stärke beider steht in bestimmtem Verhältniß zu einander, und die Beobachtung des Grades der aus den Dämpfen verdichteten Säure gestattet folglich einen Schluß auf die Stärke des Products, welches nach einiger Zeit abfließen wird. Man läßt die abdestillirende Säure niemals schwächer als 45° Bé. werden, wobei dann die concentrirte Säure $65^1/_2$° Bé. bekommt. Stärkere Säure läßt sich nicht mit Vortheil und auch nicht mit Regelmäßigkeit und Sicherheit durch die continuirliche Arbeit gewinnen, weil bei derselben der Inhalt des Kessels beständig durch die zufließende schwache Säure verdünnt und verändert wird.

Wenn die abdestillirende Säure erheblich schwächer als 45° Bé. wird, so

nimmt auch nach kurzer Zeit die Stärke der aus dem Heber ausfließenden Säure ab. Man muß dann, zur Herstellung des normalen Verhältnisses, entweder das Feuer verstärken, oder den Abfluß der concentrirten und den Zufluß der zu concentrirenden Säure vermindern, ja selbst für kurze Zeit unterbrechen.

Bei der continuirlichen Arbeit kann man in dem beschriebenen Platinapparat etwas mehr als das Maximum der von uns zu Grunde gelegten Production, also über 1700 Kilogramm concentrirte Schwefelsäure täglich darstellen.

Säure, welche eine größere Stärke als $65^1/_2$° Bé. haben soll, bereitet man durch intermittirende Arbeit. Dabei wird die Versiedung bei fortwährend geschlossenem Hahn so lange fortgesetzt, bis die bei gehörig gefülltem Kessel überdestillirende Säure 48° Bé. hat. Sobald dieser Punkt erreicht ist, unterbricht man den Zufluß der Schwefelsäure aus der Bleipfanne, ermäßigt das Feuer, indem man das Brennmaterial vom Rost abzieht, und zapft dann möglichst rasch einen Theil vom Inhalt des Kessels in Krüge ab. Die Menge der abgezapften Säure darf niemals so groß sein, daß das Niveau der im Kessel zurückbleibenden völlig bis zum Feuerzug *n* herabsinkt, weil der Kessel sehr bald schadhaft werden würde, wenn die Stellen, welche dem Feuer ausgesetzt sind, nicht fortwährend mit Säure bedeckt blieben. Bei dem beschriebenen Apparat kann man jedes Mal 100 Kilogramm Schwefelsäure abziehen. Nachdem dies geschehen, wird der Kessel wieder aus der fünften Bleipfanne angefüllt, wobei deren Communication mit der vierten unterbrochen werden muß, weil sonst aus dieser bei dem raschen Abfluß eine erhebliche Menge von nicht genügend starker Säure mit in den Platinkessel übergehen könnte.

Wenn die Arbeit ohne Versäumniß betrieben wird, so kann man täglich 15 mal oder einmal in je 96 Minuten Säure abziehen. Man producirt dann also täglich 1500 Kilogramm Schwefelsäure, welche bei diesem Verfahren eine Stärke von 66° Bé. bekommt. Daß diese Production erheblich geringer sein muß als die bei continuirlicher Arbeit mögliche, folgt aus der Unterbrechung der Feuerung während der Dauer des Abziehens der Säure.

Wenn man die Schwefelsäure vollständig bis zu Monohydrat concentriren will, so muß man die Versiedung so lange fortsetzen, bis die überdestillirende Säure selbst diese Stärke erlangt hat. Da hierzu eine weit längere Dauer der Operation erforderlich ist, und da sich der Siedepunkt der Säure dabei nach Dalton bis auf 326° C. erhöht, so wächst der Verbrauch von Brennmaterial für eine gleich große Production bedeutend. Außerdem wird der Platinkessel durch stärkere Zusammenziehungen und Ausdehnungen in Folge von größeren Temperaturdifferenzen weit eher schadhaft. Dazu kommt, daß sich die Zinsen des bedeutenden Anlagecapitals auf eine erheblich geringere Menge von Säure vertheilen.

Die Productionskosten des Monohydrats sind hiernach bedeutend höher, als diejenigen einer etwas schwächeren Schwefelsäure. Dasselbe wird deshalb auch nur in geringer Menge bereitet und nur zu Zwecken, die eine so starke Säure durchaus erfordern. Es wird als stärkste oder extra concentrirte Schwefelsäure zu erhöhten Preisen in den Handel gebracht.

Am vortheilhaftesten ist nach Obigem die continuirliche Arbeit, bei welcher im Verhältniß zur Productionsmenge der kleinste Aufwand von Brennmaterial und von Zeit erforderlich ist, und bei welcher außerdem die Abnutzung des Platinkessels

am geringsten ist, weil die Temperatur immer in gleichmäßiger, nicht sehr bedeutender Höhe erhalten werden kann. In neuerer Zeit wird deshalb auch die bei weitem größte Menge aller Schwefelsäure auf diese Weise concentrirt.

Die Säure, welche man aus dem Platinkessel abzapft, läßt man zunächst in Krüge aus hartgebranntem Thon fließen, welche je 10 Kilogramm davon fassen. In Fig. 118 giebt *J* das Bild eines solchen Kruges. Beim Abzapfen stellt man denselben unter den Hahn des Hebers in eine flache Bleischale, in der die etwa verschüttete Säure aufgefangen wird. Da die Säure noch warm aus dem Heber abfließt, so muß sie mehrere Stunden in den Krügen stehen bleiben, bevor sie in die Gefäße, in denen sie versendet werden soll, gefüllt wird. Dabei vermehrt sie ihre Stärke durch Contraction in Folge vollständiger Abkühlung um etwa $^1/_2{}^0$ Bé.

Nachdem sich die gewonnene Säure in den Krügen vollständig abgekühlt hat, wird sie in große Glasflaschen (Ballons) gefüllt, welche ungefähr je 110 Kilogramm fassen. Diese Flaschen sind in Körben aus Weidengeflecht gut mit Stroh verpackt, und werden durch Stöpsel aus gebranntem Thon geschlossen, welche man mit Schwefel vergießt, dann mit einem Wulst von feuchtem Thon umgiebt und mit grober Leinwand fest verbindet.

Seit einiger Zeit werden auch große Bleigefäße, welche ähnlich wie Fässer geformt sind, zur Aufbewahrung und zum Transport der Schwefelsäure benutzt.

Die aus dem Platinkessel bei der Concentration abdestillirende schwache Schwefelsäure ist selbstverständlich viel reiner, als die in den Bleikammern gewonnene und kann deshalb an manchen Orten vortheilhaft verwendet werden. Wo dies nicht der Fall ist, wird sie in der Regel in das Bassin einer Bleikammer gegossen, und muß dann bei der Berechnung der Production gehörig berücksichtigt werden.

Man erleidet bei der Concentration durch Verdampfung, Verschüttung u. s. w. einen Verlust an Schwefelsäure, der sich bei sorgfältiger Arbeit auf 1 bis höchstens 2 Proc. beläuft.

Bei dem im Vorstehenden geschilderten Betrieb sind täglich etwa 550 Kilogramm guter Steinkohlen, oder deren Aequivalent eines anderen Brennmaterials erforderlich.

β. 3. *b.* Die Concentration der Schwefelsäure in Bleipfannen und Glasretorten.

Vor Einführung der Platinapparate wurde überall die Concentration der in den Bleipfannen behandelten Schwefelsäure in großen Glasretorten vollendet; jetzt geschieht dies nur noch in Fabriken, die sich diese Retorten zu sehr niedrigen Preisen verschaffen können, oder die einen so geringen Absatz von concentrirter Schwefelsäure haben, daß der für einen Platinapparat erforderliche Kostenaufwand nicht bestritten werden kann.

Die Einrichtung für die Concentration der Schwefelsäure in Glasretorten ist derjenigen ähnlich, welche zur Bereitung von reiner Salpetersäure und Salzsäure dient. Wir haben bereits auf Seite 296 Zeichnungen derselben mitgetheilt.

Die mit Schwefelsäure von 62° Bé. gefüllten Retorten werden, zwei Reihen bildend, in einen Galeerenofen eingesetzt. Die Anzahl der Retorten, welche man

durch ein gemeinschaftliches Feuer heizt, hängt von der Natur des Brennmaterials ab, und ist in der Regel größer, als bei der Salpetersäuregewinnung. Früher schützte man die Retorten gegen plötzlichen Wechsel der Temperatur durch Sandbäder, welche sich, wie Fig. 64 u. 65 a. S. 296 zeigen, in gußeisernen Töpfen befanden. In neuerer Zeit ist diese Einrichtung fast überall durch einen aus kalkfreiem Thon und Pferdemist bestehenden Beschlag ersetzt worden. Um das Stoßen der kochenden Säure zu vermeiden bringt man Stücke von Glas oder Platin in die Retorten. In manchen Fabriken wird der Rost des Ofens weiter nach außen gelegt und in die Sohle eine Pfanne aus starkem Blei dergestalt eingesetzt, daß sie die beim Bruch von Retorten ausfließende Schwefelsäure auffängt. Die Retorten können durchschnittlich fünfmal gebraucht werden. Wenn sie aus alkalischem Glase gemacht sind, so werden sie stark von der Säure angegriffen, und halten dann nicht so lange Zeit aus. Man gebraucht Retorten von verschiedenen Dimensionen. Die größten können bei jeder Operation 80 Kilogramm concentrirte Schwefelsäure liefern und also im Ganzen zur Darstellung von je 400 Kilogramm dieser Säure dienen.

Die während der Operation abdestillirende schwache Säure wird in Glasballons aufgefangen, in welche die Hälse der Retorten eingesteckt sind. Sobald sie Holz, welches man damit benetzt, schwärzt, betrachtet man die Concentration als vollendet, läßt den Ofen erkalten und gießt dann die Säure aus den Retorten in die zu ihrer Aufbewahrung und Versendung bestimmten Gefäße.

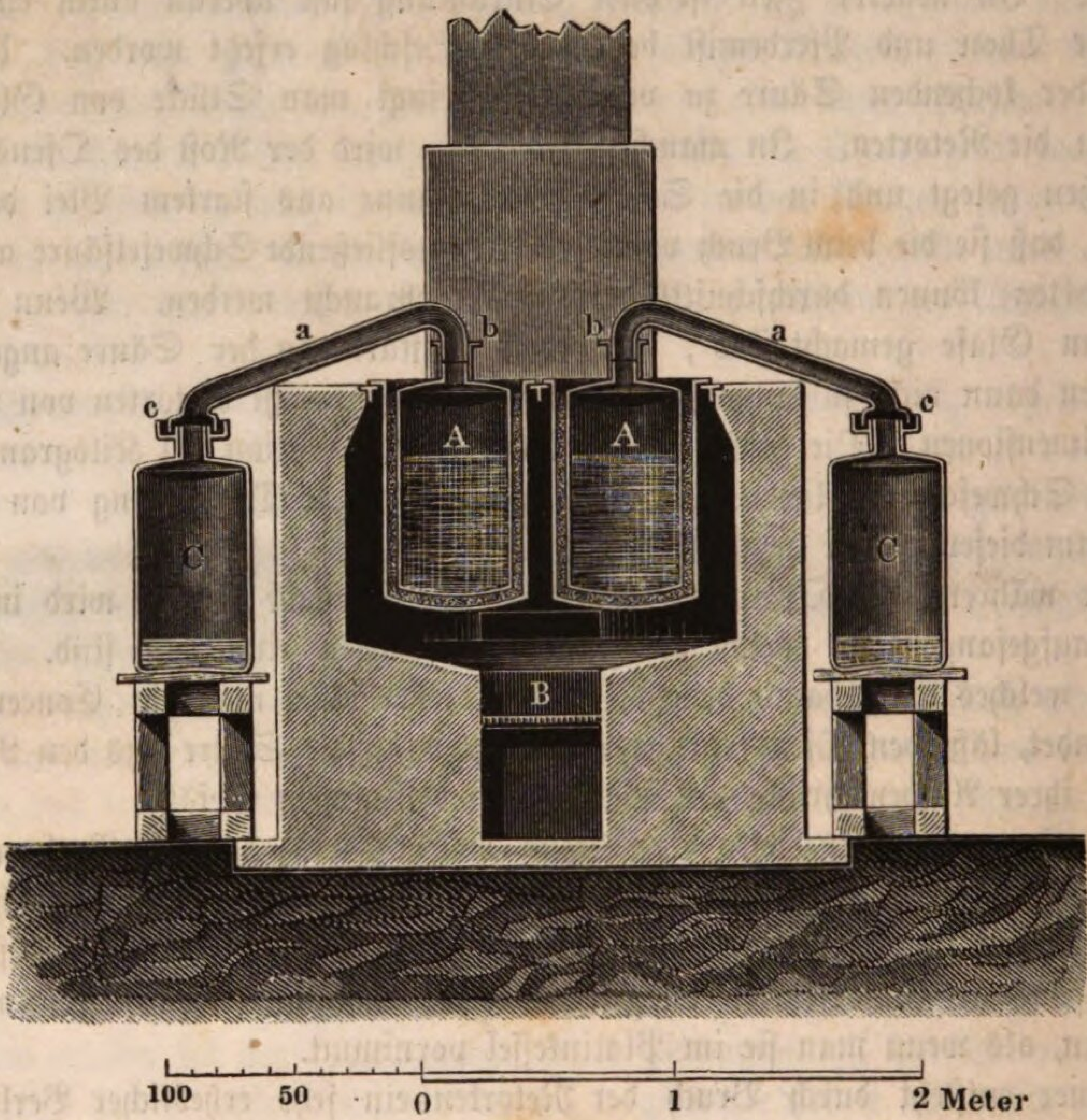
Ein Hauptnachtheil dieses Verfahrens besteht darin, daß der Verbrauch von Brennmaterial bei demselben sehr groß ist. Nach Angaben, welche vielleicht übertrieben sind, soll für die Concentration einer gewissen Menge von Schwefelsäure, wenn dieselbe in Glasretorten ausgeführt wird, achtmal so viel Brennmaterial nöthig sein, als wenn man sie im Platinkessel vornimmt.

Ferner entsteht durch Bruch der Retorten ein sehr erheblicher Verlust von Säure, deren Verdampfung überdies die Arbeit schwer erträglich und schädlich für die Gesundheit macht. Dieser Nachtheil ist bei der beschriebenen Einrichtung unvermeidlich, indem das Zerspringen der Retorten in Folge ungleichmäßiger Erwärmung dadurch verursacht wird, daß der außerhalb des Sandbades befindliche Theil derselben nicht genügend gegen zufällige Abkühlung geschützt werden kann.

Seit einigen Jahren werden in England Glasgefäße von anderer Form zur Concentration der Schwefelsäure benutzt, welche gegen das Zerspringen in Folge ungleichmäßiger Temperatur geschützt werden können, und die deshalb die Platinkessel aus vielen Fabriken verdrängt haben sollen. Fig. 120 stellt einen Verticaldurchschnitt dieser Einrichtung im Maßstab von $^1/_{50}$ der wirklichen Größe dar. Die Flaschen *A*, in welchen die Schwefelsäure concentrirt wird, sind cylinderförmig und haben etwa 0,85 Meter Höhe auf 0,45 Meter Durchmesser. Sie sind ganz mit Sand umgeben, welcher sich in gußeisernen Töpfen befindet, die vom Feuerherd *B* aus geheizt werden. Es ist zweckmäßig, je vier Flaschen mit einem gemeinschaftlichen Rost in einer Mauerung zusammen zu stellen. Die obere horizontale Wand jeder Flasche, welche in ihrer Mitte einen kurzen Hals hat, durch den man die Säure einfüllt und wieder abzapft, und durch welchen auch die ausgetriebenen Dämpfe abziehen, wird ebenfalls mit Sand oder

mit einer Kappe aus gebranntem Thon bedeckt und dadurch gegen plötzliche Abkühlung geschützt. Die Kappe, durch welche der Hals der Glasflasche hervortritt, besteht aus zwei Theilen, die man leicht an ihre Stelle bringen kann, indem

Fig. 120.



man sie zusammenschiebt. Der Hals der Flasche ist oben glatt geschliffen und endigt in einer horizontalen Ebene, so daß sich die zur Abführung der Dämpfe dienende Glasröhre *a*, welche ebenso abgeschliffen ist, dicht schließend darauf setzen läßt. Flasche und Röhre werden durch den Bleicylinder *b*, welcher sie als Muffe umgiebt, fest und dicht zusammengehalten. Jede der Röhren *a* führt die sauren Dämpfe, welche abdestilliren, in ein Bleigefäß *C*, in welchem sie sich verdichten. Die Verbindungsstelle zwischen diesem Condensator und der Röhre ist durch einen Wasserverschluß *c* gegen außen abgesperrt, über dessen inneren Rand hin die Säure, welche sich schon in der Röhre verdichtet, ebenfalls in den Condensator fließt. Nach Vollendung der Concentration stellt man das Feuer ein, nimmt die Röhre *a* hinweg und zieht die Säure, sobald sie sich genügend abgekühlt hat, aus den Flaschen *A* mittelst eines Hebers ab, welcher in ähnlicher Weise eingerichtet ist und gefüllt werden kann, wie der zum Platinkessel gehörige auf Seite 443 beschriebene.

Jede Flasche liefert in einer Operation ungefähr 160 Kilogramm concentrirte Schwefelsäure.

Inhalts-Uebersicht des bereits Erschienenen:

1. Ersten Bandes erste Gruppe: **Die chemische Technologie des Wassers.** Vom Herausgeber. Mit 80 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 24 Sgr.
2. Ersten Bandes zweite Gruppe: **Das Beleuchtungswesen.** In zwei Abtheilungen. Vom Herausgeber und Dr. G. Wiedemann, Professor am Polytechnikum zu Karlsruhe. Mit Kupfertafeln und 231 in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Abtheilung Preis 1 Thlr.
3. — Zweite Abtheilung Preis 1 Thlr.
4. Zweiten Bandes erste Gruppe: **Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Grossbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden.** Von Dr. Philipp Schwarzenberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Lieferung. Preis 1 Thlr.
5. Zweiten Bandes zweite Gruppe: **Die Fabrikation chemischer Producte aus thierischen Abfällen.** Von Dr. Hugo Fleck, Assistent an der Königl. polytechnischen Schule, Lehrer der Physik und Chemie an der chirurgisch-medicinischen Academie zu Dresden. Mit 46 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr.
6. Dritten Bandes erste Gruppe: **Die Glasfabrikation.** Von W. Stein, Professor der Chemie an der polytechnischen Schule zu Dresden. Mit 233 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr. 10 Sgr.
7. Vierten Bandes erste Gruppe: **Die Bierbrauerei, Branntweinbrennerei und Liqueurfabrikation.** Von Dr. Fr. Jul. Otto, Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig. Mit 135 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 3 Thlr. 10 Sgr.
8. Vierten Bandes dritte Gruppe: **Der Weinbau und die Weinbereitungskunde sowie die Bereitung des Obstweins und Krauts.** Von Dr. Fr. Mohr, Königl. Preußischem Medicinalrathe und pharmaceutischem Mitgliede des Medicinal-Collegiums zu Coblenz 2c. Mit 39 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 25 Sgr.
9. Siebenter Band: **Die Metallurgie.** Von Dr. C. Stölzel, Lehrer der Chemie und Technologie an der Königl. Kreis-Gewerbeschule zu Nürnberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Lieferung: Allgemeiner Theil. Preis 1 Thlr. 20 Sgr.
10. — Zweite Lieferung: Specieller Theil der Metallgewinnung. Roheisen und Stabeisen. Preis 1 Thlr.
11. Fünfter Band. Erste Lieferung. **Die chemische Technologie der Spinnfasern,** ihre Verarbeitung durch Bleichen, Färben, Bedrucken und Appretiren. Vom Herausgeber. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr.
12. Vierten Bandes zweite Gruppe: **Die Essig-, Zucker- und Stärke-Fabrikation, Fabrikation des Stärkegummis, Stärkesyrups und Stärkezuckers, sowie die Butter- und Käse-Bereitung.** Von Dr. Fr. Jul. Otto, Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Lieferung. Preis 1 Thlr.
13. Sechsten Bandes zweite Gruppe: **Die Darstellung der Seifen, Parfümerien und Cosmetica.** Von Dr. C. Deite, Chemiker und Dirigent der Potsdamer Stearin-Fabrik. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr.
14. Vierten Bandes zweite Gruppe: **Die Essig-, Zucker- und Stärke-Fabrikation, Fabrikation des Stärkegummis, Stärkesyrups und Stärkezuckers, sowie die Butter- und Käse-Bereitung.** Von Dr. Fr. Jul. Otto, Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Zweite Lieferung. Preis 1 Thlr.
15. Siebenter Band: **Die Metallurgie.** Von Dr. C. Stölzel, Lehrer der Chemie und Technologie an der Königl. Kreis-Gewerbeschule zu Nürnberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Dritte Lieferung: Specieller Theil der Metallgewinnung. Stahl. Preis 20 Sgr.
16. Vierten Bandes zweite Gruppe: **Die Essig-, Zucker- und Stärke-Fabrikation, Fabrikation des Stärkegummis, Stärkesyrups und Stärkezuckers, sowie die Butter- und Käse-Bereitung.**